1er Cahier.

Chimie organique. Cours de Frémy
Jardin des Plantes.



1re Leçon. 9 Mars 1844.

Notions préliminaire.



Quatre corps simples en se combinant ensemble constituent les matières organiques: ce sont l'hydrogène, Oxigène, carbone et Azote.

On donne le nom de force vitale à la force qui fait que ces corps se combinent, et force de végétation

Le principe qui concourt à la formation des matières organiques peut s'expliquer de plusieurs manières différentes.

1° On peut admettre que le carbone contenu dans la terre s'identifie avec la matière organique, 2° Ou bien que l'air cède du carbone; Dans ce dernier cas l'acide carbonique est décomposé sous l'influence de la matière organique, l'oxigène est rejetté et le carbone absorbé.

Dans certains cas les matières organiques ont besoin pour se former du concours réuni de l'air et de la terre.

Ainsi on est assuré que le carbone des matières organiques provient de l'air ou de la terre.

L'hydrogène provient de la décomposition de l'eau: les corps gras ont un grand excès d'hydrogène.

L'azote. On a admis pendant long-temps que l'azote était produit par l'ammoniaque contenue dans les engrais; mais Mr Boussingault a trouvé que certaines plantes absorbent l'azote de l'air et paroissent former certaines substances particulières

L'Oxigène provient de l'air atmosphérique et de l'oxigène de l'acide carbonique contenu dans l'air; Théodore de Saussure s'est assuré que certaines plantes absorbent l'oxigène de l'acide carbonique.

Principes immédiats.

Les principes immédiats se forment dans les plantes. Les animaux forment aussi des matières organiques qui n'existent pas dans les végétaux; dans certains cas les animaux ne prennent ces matières qu'aux substances végétales; dans d'autres cas, les matières organiques se forment de toutes pièces; On peut en faire artificiellement avec de l'azote, de l'oxigène et du carbone. Ainsi lorsqu'on fait passer sur un amalgame de potasse carbonatée

un courant d'azote, on forme un azoture de carbone qui n'est autre chose que du cyanogène corps qui a de l'analogie avec les substances organiques; si on le décompose, on donne naissance à un acide qu'on trouve dans la fourmi.

Dans la Chimie organique, on étudie les matières extraites des matières animales et végétales, ou produits par elles.

Pendant long-temps on a seulement étudié quelques corps: maintenant pour rendre plus facile cette étude, on isole les corps; delà plusieurs procédés d'analyse que nous décrirons.

On désigne sous le nom d'analyse immédiate, cette partie de la chimie organique qui consiste à extraire des matières organiques les principes immédiats de ces substances (qui sont l'Oxigène, Carbone, hydrogène, azote).

Plusieurs moyens sont employés pour arriver à ce but.

1º On se sert de dissolvants comme l'eau, l'alcool, l'éther il faut n'employer que des dissolvants qui n'altèrent pas les substances.

2º On a recours à une chaleur peu élevée.

Par ces méthodes simples, on extrait par ex: du citron: une matière ligneuse, sucre, matière colorante, acide.

On nomme principe immédiat les corps qu'on extrait des matières organiques par une des méthodes ci-dessus, et dont on ne peut retirer d'autres matières qu'en l'altérant: ex: sucre, Acide.

On peut être sûr de la pureté d'un principe immédiat aux caractères suivants: la cristallisation, qui est un signe suffisant lorsque ces principes sont susceptibles de cristalliser.

Dans le cas contraire ils peuvent se combiner et former des sels qui cristallisent bien.

Si un de ces corps est volatil on s'assure de son point constant d'ébullition il en est de même pour son point de fusion: ex: si l'on étudie les corps gras, on sait que l'acide stéarique entre en fusion à 70º; lorsqu'on obtiendra un corps qui a l'apparence de cet acide, joindra la fusion à 70º on sera sûr d'avoir affaire avec l'acide stéarique.

Composition constante.

Si le principe est pur, il doit toujours avoir la même composition c-à-d. contenir toujours la même quantité de carbone, d'oxigène, d'hydrogène et d'azote.

Méthode de Mr Chevreul ou méthode des dissolvants.

On l'emploie lorsqu'un corps n'est ni fusible ni volatil, c'est un moyen simple de reconnaître la pureté d'un corps.

Si on sait par exemple, que 100 parties de sucre se dissolvent dans 100 parties d'un liquide, on fractionne ce liquide en 100 parties et l'on traite successivement le sucre par ces dix parties, on reconnaît que toutes ces liqueurs contiennent la même quantité de sucre et qu'elles sont absolument les mêmes - Ce phénomène n'a lieu que pour les substances qui sont des principes immédiats.

Après avoir obtenu les principes immédiats des substances organiques, après les avoir isolés, on les classifie, afin de les étudier plus facilement. Malgré les différents systèmes émis, on a proposé de les classer

1° D'après leurs radicaux ; car on suppose l'existence de certains radicaux dans les matières organiques. Ainsi on retire des cyanures, le Cyanogène, c-à-d, un corps composé, fonctionnant comme corps simple et capable de jouer le rôle du Chlore par exemple.

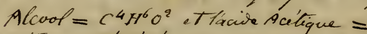
Ce qui diminue le poids de cette classification, c'est qu'on n'a pu jusqu'à ce jour isoler, de tous les radicaux supposés, que le cyanogène et le Cacodille.

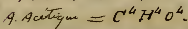
2° D'autres chimistes suivent l'ordre physiologique ; ainsi on prend une matière neutre et on la soumet à l'influence de tous les agens employés pour modifier les substances organiques ; cette méthode présente des avantages, mais elle a aussi ses inconvénients.

Ainsi l'acide oxalique peut se produire sous l'influence de l'acide nitrique sur beaucoup de corps neutres, organiques ; L'acide acétique est le résultat de l'oxidation de l'alcool, par le contact prolongé de l'air.

On pourra donc classer les matières organiques d'après leurs propriétés en Acides, bases, corps neutres ; cet ordre permet de présenter de grandes généralités sur chacune de ces divisions.

Lorsqu'on extrait des principes immédiats l'on a à se rendre compte de leurs propriétés ; ainsi le vin s'aigrit à l'air ; on ne peut se rendre compte de ce fait. Mais en soumettant une matière organique à l'analyse, on trouve que l'alcool, ~~pur~~ contient 4 molécules carbone, 6 hydrogène 2 oxigène, c-à-d


Alcool = $C^4H^6O^2$ et l'acide Acétique =


A. Acétique = $C^4H^4O^4$.

On voit donc que, pour transformer l'alcool en A. Acétique, il faut enlever 2 équivalents d'hydrogène à l'Alcool et lui en donner 2 d'oxigène.

Donc, lorsque le vin est exposé à l'air, l'alcool réagit sur l'air, absorbe l'oxigène et forme de l'eau, et de l'acide acétique avec 2 équivalents d'eau $= C^4H^4O^4+2HO$.

Pendant long-temps on a voulu analyser les matières organiques de la même manière que les matières inorganiques; mais ce moyen ne peut être employé: car en chauffant les matières organiques on donne naissance à une infinité de produits de décomposition qui varient en raison des circonstances dans lesquelles on opère.

Au lieu de retirer ces produits de décomposition, on a essayé de déterminer les matières organiques, en les transformant en corps faciles à doser; on tâche de les décomposer avec d'autres corps connus et de savoir ainsi la quantité de principes qu'elles contiennent.

Toutes les matières organiques contiennent les mêmes principes; mais pour les extraire, il faut transformer le carbone en Acide carbonique CO^2, l'hydrogène en eau HO, l'azote reste isolé; alors on extrait facilement le carbone de l'acide carbonique et l'hydrogène de l'eau. puis retranchant le poids de ces deux principes, de celui de la matière organique, on a celui de l'azote. Plusieurs moyens ont été employés pour arriver à ce résultat; ainsi.

1° Lavoisier faisait brûler les matières organiques dans des vases pleins d'oxigène, puis faisait son calcul, comme ci-dessus: il avait reconnu que les matières organiques ne contenaient pas assez d'oxigène, pour pouvoir se transformer en eau et A. carbonique. C'était pour remédier à cet inconvénient qu'il les brûlait dans l'oxigène.

2° Le procédé de Mr. Berzélius consistait à chauffer les M. organiques avec des oxides réduits; ici encore, la transformation était incomplète.

3° C'est à MrMr. Gay-Lussac et Thénard qu'est dû le procédé d'analyse que l'on suit actuellement. Ce procédé consiste à donner assez d'oxigène pour que les matières soient complettement réduites.

Pour obtenir ce résultat, on chauffe ces matières avec du chlorate de potasse, corps qui perd facilement son oxigène et se change en chlorure de potassium. Ils mélangent la matière organique avec un poids connu de chlorate de potasse; ils connaissent ainsi la quantité d'oxigène qu'ils donnent à ces matières;

Puis, ils brûlent ce mélange et transforment la matière en Acide carbonique, eau, azote, plus un excès d'oxigène =
$= (CO^2, HO, az + O)$; ainsi ils employent des quantités connues d'oxigène et de matière organique : on dose d'abord l'oxigène en excès, puis l'Acide carbonique, et l'azote d'après son volume ; alors on a l'autre corps ou l'eau en retranchant $CO^2 + az$; On fait passer de la potasse en solution pour absorber l'A carbonique, on sait quelle est la quantité d'oxigène ; la différence est l'azote.

On détermine le carbone par la quantité d'A carbonique, l'hydrogène par la quantité d'eau, puis l'azote par différence ; en retranchant le poids de ces trois corps, de celui de la matière organique, on trouve la quantité d'oxigène employée en excès.

2e Leçon

2e Leçon. 12 Mars.

Procédés d'analyse employés maintenant.

Mr Gay Lussac le premier, a employé l'oxide de cuivre au lieu du chlorate de potasse, parceque ce corps cède son oxigène plus difficilement que le chlorate.

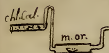
Cet oxide, chauffé au rouge, ne cède pas son oxigène ; exposé à l'air, il ne se carbonate pas, et produit des combinaisons complettes, lorsqu'il est convenablement mélangé avec les matières organiques ; il ne décompose pas l'A carbonique, avantage très grand, car certains oxides font passer l'A carbonique à l'état d'oxide de carbone. Il est réduit à une température convenable, et sous un très petit volume, il contient beaucoup d'oxigène, environ 1/5 de son poids.

Pour l'obtenir, on fait réagir l'A nitrique sur le cuivre et l'on soumet le nitrate de cuivre à la ~~cristallisation~~ calcination que l'on porte au rouge brun ; on peut l'obtenir en grillant du cuivre à l'air ; alors il a un inconvénient, c'est que, étant très divisé, il absorbe facilement l'humidité de l'air et fait ainsi commettre des erreurs ; on évite cet inconvénient en chauffant cet oxide pour le priver de l'eau.

Déssication des Matières Organiques.

Il est nécessaire de sécher les matières organiques avant de les soumettre à l'analyse. Voici les principaux moyens de déssication :

l'appareil dû à Mr Soubeiran est très-commode. Il consiste en une boite en cuivre, au fond de laquelle se trouvent 2 tubes, de forme quarrée, ~~et~~ et ces tubes peuvent se fermer d'un côté avec des bouchons, que l'on ôte pour introduire la capsule contenant la matière à dessécher; à chaque bout de ces 2 tubes est adapté un tuyau métallique, appliqué sur la paroi interne de la boite. ces tubes viennent à la partie supérieure s'adapter à d'autres contenant du chlorure de calcium. Pour faire fonctionner cet appareil on remplit la boite d'huile ou autre substance selon le degré de chaleur exigé par la dessiccation, et l'on fait arriver un courant d'air par l'un des tubes. ainsi la matière se trouve exposée à la chaleur convenable et à un courant d'air sec et chaud, toutes conditions favorables.



L'appareil, moins commode, de Liebig, se compose d'un tube plein de chlorure de calcium, d'un tube recourbé communiquant avec un petit cylindre en verre, dans lequel on place la mat. organ. on plonge la partie inférieure de l'appareil, dans un bain à 120°: on fait arriver en même temps un courant d'air.

On est quelquefois obligé d'employer la chaleur et le vide que l'on fait au moyen d'une pompe adaptée à l'appareil.

Quand une matière organique est volatile, on ne peut employer cet appareil; on a recours à la chaux, à la la potasse, chlorure de cal. il faut avoir soin de choisir un corps avide d'humidité qui ne puisse altérer la matière organique avec laquelle on le met en contact.

Lorsqu'on emploie le chlorure de calcium, on le laisse en contact pendant quelque temps avec les subst. organ, on décante et on soumet à la distill. car, si on opérait avec cette matière, on altérerait la substance avec laquelle ce corps serait en contact. ce corps est rarement employé pour sécher les subst. organ. volatiles.

Lorsqu'on veut reconnaître qu'une substance est suffisamment séche, on la pèse à diverses époques.

Analyse des Matières organiques non azotées.

On divise l'analyse des matières organiques en 2 parties; l'analyse des matières non azotées et celle des matières azotées. Nous allons nous occuper de l'analyse des matières non azotées, et donner divers procédés employés jusqu'à ce jour.

1° Mr Gay-Lussac mélange de l'oxide de cuivre avec la matière, place le mélange dans le tube droit; il faut bien attention que le tube ne se déforme pas; à cet appareil est adapté un tube plongeant dans une cuve

à mercure et se rendent sous une cloche en verre : on détermine d'abord la quantité d'air qui reste dans la cloche, on tient compte de cette pression et de la température ; alors on chauffe le mélange, qui brûle, se transforme en eau, A carbonique ; et Acide qui se dégage augmente la pression en même temps que le volume de l'air. Lorsque le niveau du mercure reste stationnaire à un point et ne varie plus, l'analyse est terminée ; on laisse refroidir et on marque le niveau, la vapeur d'eau produite se condense dans l'appareil. Ainsi, si par ex : on avait à l'opération 50 centim cubes d'air et qu'après on trouve 100 il serait évident qu'il y aurait eu 50 cent. cub. d'acide carbonique produit, au moyen duquel on détermine la quantité de carbone contenu dans la matière organique soumise à l'analyse.

On détermine l'eau par l'expérience suivante. On adapte à un tube en verre, dans lequel on met la matière organique, un tube rempli de chlorure de calcium non alcalin, qui absorbe l'eau ; en le pesant avant et après on a la quantité d'eau, d'où suit la quantité d'hydrogène. retranchant le carbone et l'hydrogène du poids de la matière on obtient l'oxigène.

2° Mr Théodore de Saussure brûlait ces substances avec un poids connu d'oxigène, et c'était d'après la diminution de volume qu'il calculait, mais dans ce cas, on n'arrivait pas à des résultats positifs ; car, souvent le volume ne change pas, ce qui dépend de la manière dont on fait brûler ces matières.

Ainsi le carbone chauffé dans de l'oxigène se change en A carbonique, et ne change pas le volume de l'oxigène, la matière se changeant en eau et A carbonique $Co^2 + HO$.

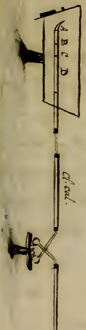
Si le volume diminue c'est qu'il se trouve de l'hydrogène en excès ; le carbone se transforme alors en A carbonique et H en eau. cet hydrogène ne trouvant pas assez d'oxigène dans la matière organique en prend à celui qui l'environne et de là diminution de volume. On voit l'erreur qui pourrait résulter dans l'analyse faite de cette manière.

3° Procédé de Mr Liebig.

Ce procédé consiste à déterminer l'eau par le poids de l'A carbonique, également par son poids.

On se sert encore dans ce procédé, d'oxide de cuivre ; on prend un poids déterminé de matière organique, on l'introduit dans un tube, communiquant avec un appareil à chlorure de calcium, pour s'emparer de l'eau, puis avec un appareil à potasse pour recueillir l'A. carbonique.

On introduit de l'oxide de cuivre mélangé avec cuivre grillé dans la partie A ; le mélange de matière organique et oxide de cuivre dans B, la matière ayant servi au lavage des vases en D, puis une longue colonne de cuivre, ensuite un tube à chl. de calc, enfin l'appareil contenant de la potasse caustique en dissolution.



Pour être sûr que l'appareil est bien monté, il faut qu'après avoir fait le vide en aspirant dans l'appareil, la différence de niveau, de l'appareil à la potasse, subsiste encore.

Alors on chauffe d'abord la partie à droite D du tube, lorsque cette partie est rouge, on chauffe avec précaution la partie qui contient la matière organique, puis le reste du tube. On casse la partie extrême A, on détermine une aspiration ; l'air introduit chasse l'acide carbonique et l'eau, celle-ci est absorbée par le chlorure de calc. et l'acide carbonique se combine avec la potasse.

Au lieu d'aspirer, on peut adapter un tube contenant de la potasse caustique ; on calcule la quantité de gaz par l'augmentation de poids que l'on a après l'opération.

Dans certains cas, la matière ne se brûle pas entièrement avec l'oxide de cuivre ; alors il est essentiel d'employer du chromate de plomb qui brûle avec plus de facilité et qui ne demande pas une température élevée. Quand les matières sont volatiles on a recours à un autre procédé.

On introduit ces substances dans de petites ampoules en verre, on les place dans un tube à combustion et on agit comme ci-dessus.

MM[rs] Dumas et Stas ont trouvé quelques inconvénients à ce procédé ; ces chimistes disent que l'on ne peut faire de combustion complette avec l'oxide de cuivre ; car, d'après eux, il se forme un dépôt de charbon ; de plus, il se forme du carbure de cuivre qui ne se décompose pas facilement par l'oxide de cuivre ; ils pensent en outre que tout l'oxide de carbone n'est pas absorbé et que le chlorure de calcium n'absorbe pas facilement l'eau. Ils ont modifié l'appareil de la manière suivante :



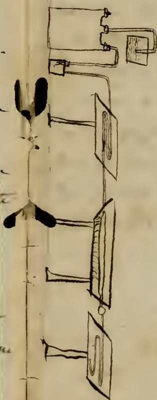
Un tube bouché, à l'extrémité duquel on met du chlorate de potasse en A, puis de l'oxide de cuivre en B, le mélange de matière et d'oxide en D, la matière de lavage en E, puis une colonne d'oxide de cuivre F ; un appareil condensateur en forme d'U rempli

de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique ; au dessous des fragmens de pierre ponce se trouve un tube bouché par son extrémité inférieure destiné à recevoir l'eau qui se produit. Vient ensuite l'appareil à potasse caustique et à son extrémité un petit tube droit rempli aussi de potasse. En opérant dans cet appareil, il reste encore du carbure de cuivre qui n'a pas été réduit ; mais le chlorate de potasse qui est en A, brûle et décompose ce carbure ; on démonte, ces tubes contiennent de l'oxigène, on aspire, on fait ainsi entrer l'air et on pèse l'appareil.

Mr Payen effile le tube et le met en communication avec une cornue contenant du chlorate de potasse ; cette expérience se fait à la fin de l'opération.

Mr Devil emploie un gazomètre qui contient de l'oxigène.

Voici le dernier appareil inventé par Gay-Lussac.



La matière est brûlée en présence de l'oxide de cuivre et d'un excès d'oxigène ; alors on ne craind pas le dépôt de charbon ; on place dans la grille un long tube qui contient de l'oxide de cuivre, de la matière organique et le chlorate de potasse, il communique avec un appareil à chlorure de calcium d'une construction particulière, offrant au gaz un grand espace à parcourir, ce qui fait qu'il est en contact pendant long-temps ; on ajoute encore une série de tubes contenant de la potasse et des fragments de verre, afin d'éviter la perte d'A carbonique.

3e Leçon, 15 Mars.

Analyse des matières organiques azotées.

1º. Pour reconnaître la présence de l'azote dans une matière organique on l'introduit dans un tube et on chauffe ; cette matière se décompose et donne naissance à des gaz, des goudrons, etc., l'azote se combine à l'hydrogène et forme de l'ammoniaque, gaz que l'on reconnaît facilement ; quelque fois pour faciliter ce dégagement d'ammoniaque, on mélange la matière organique avec de la potasse ou de la soude, ce qui rend l'appréciation d'une petite quantité d'azote facile à reconnaître.

2º. Mr Gay-Lussac décompose les matières en les plaçant dans un tube avec un excès d'oxide de cuivre, on chauffe, la matière se décompose, les gaz chassent l'air, on en laisse perdre une petite quantité et on recueille les gaz quand ils sont purs. On se sert de l'appareil ci-contre composé d'un tube contenant la matière organique et d'une cloche destinée à recevoir les gaz ; si les gaz sont entièrement absorbés par la potasse, c'est qu'il n'y a pas d'azote ; au contraire s'il reste du gaz, c'est de l'azote et de l'A carbonique ; alors on fait

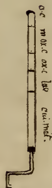


passer au moyen d'une éprouvette, de la potasse liquide dans la cloche. l'A carbonique est absorbé et l'azote reste.

Déterminer la proportion d'azote. Pour arriver à ce but M. Gay-Lussac ne détermine pas le poids de l'azote, mais le rapport qui existe entre l'azote et l'A carbonique; lorsqu'on aura déterminé ce rapport, on connaîtra la quantité de charbon contenu dans la matière, puisqu'on connaîtra l'acide carbonique. On sait que l'équivalent d'azote est représenté par 2 vol = 177, si on mesure l'A carbonique, on trouve que cet acide CO^2 = 2 vol. et contient ainsi 2 équivalents d'oxigène pour un carbone = 75. Lorsqu'on aura reconnu que ces gaz sont dans le même volume, on saura ainsi que pour 75 de charbon, on aura 177 d'azote. Il peut se présenter un cas qu'il est bon de connaître; On sait que lorsqu'on brûle une matière azotée avec un oxide cuivre, elle se décompose en eau et A carbonique, mais il arrive quelquefois que l'azote se combine avec l'oxigène et forme du deutoxide d'azote. On sait que ce gaz a pour formule $Az\,O^2$ = 4 vol. Alors, si on a 40 cent. cub. de ce gaz, on a 2 vol. azote et 2 vol. oxigène; il occupe donc deux fois plus de volume que l'azote, et en calculant on fait une erreur de moitié; il faut donc faire en sorte de décomposer ce gaz; M. Gay-Lussac conseille pour cela de le faire passer sur une colonne de cuivre divisé chauffé au rouge.

On dispose l'appareil de la manière suivante:

On place du cuivre oxidé à l'extrémité, puis le mélange de matière et d'oxide de cuivre, les eaux de lavage, et une longue colonne de cuivre; on chauffe le tube, et on recueille à l'extrémité le gaz sous une éprouvette.



Procédé de M. Gay-Lussac et Liebig.

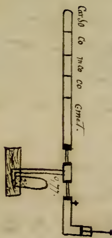
Ce procédé consiste à déterminer le rapport des gaz et pour cela on les recueille entièrement.

L'appareil dont ils se servent, est disposé de la même manière que le procédent, seulement le tube à dégagement se rend sous une cloche dans laquelle on laisse de l'air atmosphérique dont on tient compte. On chauffe il ne se dégage que de l'azote et de l'A carbonique, il faut qu'on détermine la quantité de gaz que dégage cette matière organique; alors on absorbe l'acide carbonique et on connaît ainsi le volume de cet acide; retranchant ce volume du volume total du gaz, on a celui de l'azote.

Il est important de ne pas trop chauffer afin de laisser le tube bien régulier; à cet effet on l'entoure d'un lit ou de feuilles de cuivre grattées.

3e Procédé. Dans ce procédé, on isole l'azote à l'état de pureté et on détermine le volume de ce gaz.

On se sert de l'appareil suivant et on opère ainsi qu'il suit: On brûle cette matière organique, soit dans le vide, soit dans une atmosphère d'acide carbonique pur; il se dégage de l'azote et de l'A carbonique, on absorbe cet acide par la potasse en excès et le résidu est l'azote. Pour opérer on prend un long tube d'un mètre environ, on place à l'extrémité fermée un corps qui par la chaleur donne de l'A carbonique, on emploie de préférence le bi-carbonate de soude (on peut aussi se servir du bi-carbonate de plomb). On place ensuite de l'oxide de cuivre, puis le mélange de matières organiques et d'oxide de cuivre, puis de l'oxide de cuivre en excès et enfin une longue colonne de cuivre métallique; on ajoute un appareil communiquant avec une pompe qui permet de faire le vide dans l'intérieur, on soude dans la partie A, un long tube plongeant dans un bain de mercure. Alors on fait le vide, le mercure monte dans le tube; on remarque que l'appareil est bien monté lorsque le niveau ne varie pas.



On ne peut enlever tout l'air avec cette pompe, alors pour arriver à ce résultat, on chauffe le bi-carbonate de soude; il se dégage de l'A carbonique et après un certain temps, il n'y a plus dans l'appareil que cet acide. On fait de nouveau le vide, on enlève cet acide et l'air qui aurait pu rester et on répète l'expérience deux ou trois fois; il ne reste plus d'air, on peut alors recueillir le gaz et l'analyser; si ce gaz mis en contact avec la potasse s'y dissout entièrement on est sûr qu'il n'y a plus d'air; avec un chalumeau on coupe le tube en A, afin de séparer la pompe et on le ferme.

On chauffe le cuivre métallique, quand il est rouge, on place le feu sous le mélange de matières organiques et d'oxide de cuivre; il se dégage des gaz, on les recueille, puis on introduit dans la cloche de la potasse qui absorbe l'A carbonique et l'azote reste.

Lorsqu'après avoir porté au rouge il ne se dégage plus de gaz, on peut

être assuré qu'il ne reste plus de matière organique : mais il reste encore de l'azote dans l'appareil ; pour l'obtenir, on chauffe le bi-carbonate de soude, et l'A carbonique chasse devant lui l'azote resté dans l'appareil. On retire la cloche, puis on la met sur une cuve à eau afin de voir le volume du gaz + de ce volume on calcule le poids. Mais il faut tenir compte de la tension de la vapeur d'eau : On agite la dissolution de potasse qui est dans la cloche, afin qu'elle se mélange avec l'eau et alors le gaz peut être considéré comme recueilli sur l'eau.

Dans ces derniers temps on a fait connaître un procédé qui consiste à peser le gaz; ~~pour avoir voici comme l'on opère~~.

L'expérience a démontré que lorsqu'on chauffe une matière azotée avec un excès de potasse ou de soude, tout l'azote se transforme en ammoniaque ; on a donc de l'ammoniaque en dissolution ; On la transforme en hydrochlorate d'amm. par un courant d'A chlorhydrique et on a un sel en dissolution ; On y verse du bi-chlorure de platine, il se forme un précipité double d'hydrochlorate d'ammoniaque, et de bi-chlorure de platine. Pour déterminer le poids de ce précipité on commence d'abord par le laver avec un mélange d'alcool et d'éther, afin de le débarrasser de l'excès de bi-chlorure de platine sans dissoudre le sel double ; on obtient ainsi ce sel parfaitement pur, et ce sel représentera la quantité de sel ammoniaque employé et par conséquent le poids de l'azote. Voici maintenant l'opération :

La matière azotée est introduite dans un tube effilé, mélangée avec 2 p. de chaux et 1 p. de soude, plus un excès de chaux et de soude. Le tube communique avec un appareil condensateur et un tube à dégagement ; on met dans l'appareil condensateur de l'A chlorhydrique pesant 1,13 et on procède à la combustion. La matière se décompose, les gaz de la matière azotée donnent naissance à de l'ammoniaque qui forme avec avec l'acide qui l'absorbe entièrement, du chlorhydrate d'ammoniaque. On précip. par un excès de bi-chlorure de platine, on décante et on lave avec un mélange d'éther et d'alcool.

mat

excès

On sait que pour 2788 de sel double, on a 177 d'azote ; alors en pesant le précipité on détermine facilement l'azote. Il faut avoir la précaution de casser l'extrémité du tube, vers la fin de l'opération et de faire passer de l'air dans l'appareil afin de détruire les cyanures qui auraient pu se former. Toutes les matières organiques ne peuvent pas être analysées de cette manière.

Dans certains cas les matières organiques peuvent contenir du chlore et du soufre ; on détermine ces substances ainsi qu'il suit.

Pour le chlore, on introduit la matière dans un tube et on fait passer le gaz résultant sur de la chaux pure et portée au rouge ; La matière est détruite et le chlore forme un chlorure de calcium ; On les traite par l'Acide azotique pur qui forme un nitrate de chaux et du chlorure de calcium. Si on veut savoir la quantité de chlore, on traite ce chlorure par le nitrate d'argent, on obtient ainsi par le poids de ce précipité la quantité de chlore.

Pour le soufre, on brûle la matière avec un corps qui cède facilement son oxigène, tel que l'Acide azotique, l'eau régale ; le soufre se transforme en acide sulfurique ; on précipite par un sel de baryte, on recueille le précipité, on le pèse et on a ainsi la quantité de soufre.

Certains corps ne se brûlent pas avec l'Acide azotique, alors on emploie le salpêtre avec avantage.

Alors en divisant le nombre obtenu en centièmes par l'équivalent, on a la composition de la matière en équivalents.

Phénomène de substitution.

On sait que les corps qui altèrent les matières organiques peuvent dans certains cas déplacer les élémens, dans d'autres cas ils peuvent se mettre à la place de ces élémens déplacés.

Ainsi par exemple quand on fait réagir le chlore sur une matière, il enlève de l'hydrogène et se met à la place. Mr Gay-Lussac est le premier qui ait observé ce fait. En traitant la cire par le chlore il a vu que ce gaz réagit sur cette matière et au lieu du chlore qu'il avait mis dans une cloche avec de la cire, il ne trouva plus que le même volume d'acide chlorhydrique ; la composition de cet acide est de 4 volumes 2 vol. de chlore + 2 vol. d'hydrogène.

La moitié du chlore contenu dans la cloche s'est combiné avec un volume égal d'hydrogène et l'autre moitié du chlore est entrée en combinaison avec la matière organique.

Mr Dumas a observé un fait analogue sur l'essence de térébenthine et depuis cette expérience différents chimistes se sont occupés de cette substitution.

Mr Dumas en faisant réagir du chlore sur l'acide acétique a reconnu que l'acide perd son hydrogène et que cet hydrogène est remplacé par la même quantité de chlore; on obtient ainsi un acide désigné sous le nom d'A chloro-acétique; la formule de l'A Acétique C^4H^3O, HO devient alors C^4Cl^3O, HO.

Cette substitution provient de ce que le chlore, en entrant dans les composés organiques, peut remplacer certaines mollécules avec lesquelles il n'a aucune ressemblance; dans ce cas, on considère une mollécule organique comme pouvant être remplacée par une substance différente, qui fonctionne absolument de la même manière.

On ne peut faire en Chimie minérale de semblables substitutions que par des substances qui ont une grande analogie.

4e Leçon.

4e Leçon –

Il est bon de donner des généralités sur les acides organiques; aussi doit-on remettre l'étude de leurs propriétés générales après l'étude particulière de chacun de ces corps.

Acide Oxalique. C^2O^3 3HO hydraté.

Les réactions de cet acide sont très nettes: la plupart des oxalates sont remarquables par leurs propriétés; ils suivent dans leur formation la loi des proportions multiples; c'est en distillant les oxalates que l'on a découvert l'acide.

Lorsqu'on prend cet acide, qu'on le dessèche à 100° et qu'on l'analyse, on obtient facilement sa composition, en divisant les nombres obtenus en centième par les équivalents de chacun de ces gaz: On obtient en équivalent, pour la composition de cet acide C^2HO^4 ou C^2O^3, HO.

Si on fait agir une base sur cet acide, oxide de plomb ou oxide d'argent et que l'on analyse, on ne retrouve plus que C^2O^3 combiné à PbO; on peut donc dire que cet acide est une combinaison de carbone et d'oxigène, et on peut le placer entre l'oxide de carbone et l'acide carbonique.

C'est le rapport qui existe entre la composition de cet acide et l'A carbonique, qui a fait que quelques chimistes ont donné à cet acide le nom d'Acide Carboneux.

Mr Gay-Lussac a proposé de l'appeler A hypocarbonique;

Mais en le rapprochant de l'A carbonique, on ne peut pas expliquer facilement l'action énergique de cet acide comparé à celle de l'A carbonique: car l'acide oxalique moins oxigéné produit des effets beaucoup plus énergiques.

Mr Dulong se sert d'une hypothèse ingénieuse pour expliquer ces faits. il part du principe suivant.

Les acides minéraux réagissent de deux manières sur les bases; il y en a qui se combinent intégralement avec ces bases; si on prend un hydracide au lieu d'un oxacide, on admet que l'hydrogène forme de l'eau et il se forme un chlorure.

Mr Dulong a voulu rapprocher ces oxacides des hydracides et, au lieu de représenter l'acide oxalique dans sa réaction sur les bases par C^2O^3HO, il le représente par C^2O^4H: alors dans sa réaction sur la potasse, il se formera de l'eau, plus un composé de potassium, et on aura $= C^2O^4 K + HO$, au lieu qu'avec la 1re formule on aurait $= C^2O^3KO$.

On peut dire dans le 1er cas, que c'est la combinaison d'un radical avec une base; cette explication a l'inconvénient de faire admettre l'existence de radicaux hypothétiques.

Si l'acide oxalique était un véritable hydracide, le chlore le décomposerait, ce qui n'a pas lieu.

Quelques chimistes admettent un autre radical qui serait de l'oxide de carbone, et alors au lieu de représenter par C^2O^3, ils le représentent par $C^2O^2 + O$; alors ce radical serait un oxacide.

Préparation. Cet acide fût indiqué en 1678 par Duclos. Berman isola le premier un acide qui était impur; c'est à Schéel qui l'obtint le 1er à l'état de pureté.

Cet acide se trouve dans le règne animal et végétal, 1° à l'état d'oxalate de chaux dans le règne végétal; à l'état de liberté dans les pois-chiches, à l'état de sel dans les oxalis, les rumex, la racine de rhubarbe, gentiane, saponaire, à l'état d'oxalate de chaux dans les lichens; à l'état d'oxalate de fer dans le règne minéral.

On peut l'extraire des calculs urais, on peut aussi le retirer de l'organisation végétale, on l'extrait du suc de l'oseille où il se trouve à l'état de bi-oxalate de potasse.

On extrait le suc de cette plante, on le chauffe pour le clarifier ; on l'évapore et après 6 semaines de repos, on trouve le sel cristallisé ; c'est un mélange de bi-oxalate et de quadroxalate de potasse. On extrait de ce sel l'Acide oxalique de la manière suivante : On commence d'abord par saturer ce sel par du carbonate de potasse pour le transformer en oxalate neutre, ou bien, ce qui est le meilleur, on le précipite par de l'acétate de plomb et on obtient ainsi de l'oxalate de plomb insoluble ; On décompose ce sel avec de l'A sulfurique, ou avec de l'hydrogène sulfuré ; il se forme dans le 1er cas du sulfate de plomb et l'acide reste dans la liqueur, on filtre et en évaporant on obtient par le refroidissement des cristaux d'acide oxalique.

Quand on fait réagir de l'hydrogène sulfuré, ce gaz se combine avec ~~le H~~ l'oxide de plomb, forme du sulfate de plomb et de l'eau ; on en fait passer un excès, on filtre, on évapore et on obtient cet acide sous forme de cristaux.

Ces deux procédés d'extraction sont applicables à presque tous les acides organiques.

On peut encore l'obtenir d'une autre manière.

On sait que toutes les matières organiques de l'A oxalique en les combinant avec la potasse.

Que les acides qui cèdent facilement leur oxigène, en agissant sur ces matières organiques, donnent de l'A oxalique ; cet acide est donc un produit d'oxidation des matières organiques.

Pour l'obtenir par ce procédé, on se sert de sucre ou d'amidon que l'on traite par l'A azotique : on prend 1 p. sucre et 8 p. A azotique d'une densité de 1,38 ; on introduit dans une cornue, on chauffe, il se dégage des vapeurs rutilantes, le sucre s'oxide ; On arrête l'opération quand il ne se dégage plus de gaz, on laisse refroidir et on obtient l'A. cristallisé ; 100 p. sucre donnent 60 p. Acid. les autres substances qui en donnent le plus sont celles qui sont représentées par du charbon et de l'eau.

Propriétés. Cet acide est soluble dans l'eau, 8 p. eau dissolv. 1 p. Acid. l'eau bouillante en dissout son poids ; Alcool à 15° diss. 4. p. Si l'on met des cristaux dans l'eau, il se produit une décrépitation légère accompagnée d'un dégagement de gaz qui a été enfermé dans les cristaux d'acide.

Il cristallise en prismes quadrilatères obliques ; sa saveur très-acide rougit fortement le tournesol ; il réagit sur les acides

minéraux

d'une manière très énergique ; il est vénéneux, à la dose de 15 gramm. poison violent.

La composition de l'acide oxalique = $C^2O^3\,3HO$ ou un équivalent d'acide anhydre et 3 équival. d'eau.

Chauffé il entre en fusion dans son eau de cristallisation ; si on élève la température, il perd 2 équival. d'eau et devient = $C^2O^3\,HO$. Si on examine sa composition en centièmes on aura 43 p. d'eau et 98 acide anhydre ; il perd donc 28 % d'eau et toujours il en conserve 14 ou un équivalent ; si on essaie de le lui enlever, on ne peut y arriver sans le décomposer : il est dans le même cas que l'A. azotique qui ne peut être obtenu sans eau.

On ne peut lui enlever cet équivalent d'eau qu'en le mettant en contact avec une base qui prend la place de cette eau ; cet acide organique contient donc 2 équiv. d'eau qui s'enlèvent facilement et un 3e qu'on ne peut enlever que par des bases : on appelle cette eau, eau de cristallisation ou bien encore, eau basique.

L'A. oxalique ne contient qu'un équivalent d'eau basique ; d'autres en contiennent plusieurs.

Soumis à une chaleur de 180° cet acide se décompose en partie et passe à la distillation. Mr Gay-Lussac a trouvé qu'il est décomposé en équivalens égaux d'oxide de carbone et d'acide carbonique, qu'on peut se représenter par $CO+CO^2$ ou oxide de carbone = 2 vol : et A : carbonique = 2 vol.

L'oxide de carbone brûle avec une flamme bleue en se transformant en A ; carbonique.

Dans l'analyse, on trouve toujours un excès d'A. carbonique, il ne se forme pas volumes égaux des deux gaz – La distillation de cet acide peut être représentée par 1 : si la décomposition en volumes égaux avait lieu on aurait 2. mais on trouve la 3e formule, il y a donc perte de carbone.

1. $12(C^2O^3\,HO)$.
2. $12\,HO+12(CO^2)+12(CO)$.
3. $12\,CO^2+10(CO)+11(HO)$.

Mr Gay-Lussac a trouvé que C^2O^2 se combine avec l'eau HO en C^2O^2HO et forme ainsi de l'acide formique = $C^2O^2\,HO$, ce qui fait cette différence qu'on trouve dans l'oxide de carbone et l'eau . . .

Action de l'acide sulfurique. Cet acide enlève l'eau de l'A oxalique et forme de l'A. oxalique anhydre qui se décompose de suite, ne pouvant exister sans eau. Si on analyse le gaz qui se dégage, au moyen de la potasse, on trouve qu'il ne se forme que de l'oxide de carbone et de l'A : carbonique ;

il n'y a pas alors d'acide formique de formé, c'est le procédé que l'on emploie pour obtenir l'oxide de carbone pur.

Action des corps oxidants. Il suffit de donner un équivalent d'oxigène à l'A: oxalique pour obtenir l'A: carbonique $= C^2O^4$ et A: oxalique $= C^2O^3$.

Le bi-oxide de manganèse agit d'une manière particulière sur cet acide ; ainsi, si l'on met en contact 2 équivalens d'acide et du bi-oxide de manganèse, par ex: $2(C^2O^3HO) + MnO^2$, on obtient de l'oxalate de manganèse, formule $= C^2O^3MnO + C^2O^4$ ou A. carbonique.

La détermination de l'équivalent de l'A: oxalique est la quantité de cet acide qui se combine à un équivalent de base. Ainsi pour l'oxalate de plomb, on a :

Oxide de plomb $= 1394,6$.
Acide oxalique $= 450$

L'équiv: de carbone égale 75 et celui d'oxigène .. on aura donc
.. carbone 150.
oxigène 300.
450 pour l'acide oxalique anhydre.

C'est un acide monobasique, il se combine à un seul équivalent de base pour former des sels constituant des oxalates neutres. Ces sels sont formés d'un équivalent d'acide et d'un équiv: de base ; il forme aussi des sels acides en se combinant en proportion double avec le même équivalent de base.

Action de la chaleur sur les oxalates. Si l'on chauffe certains oxalates, ils se décomposent en A: carbonique et oxide de carbone. Quand la base peut retenir l'A: carbonique, on n'a que de l'oxide de carbone pur.

Les oxalates qui contiennent des bases métalliques se décomposent facilement ; si on chauffe des sels doubles ils sont facilement réduits, on n'a pas d'oxide de carbone, mais seulement de l'A: carbonique, parce que l'oxide de carbone s'oxide par l'oxigène de l'acide.

L'acide sulfurique réagit sur les oxalates comme sur l'A. oxalique ; il les décompose en A: carbonique et oxide de carbone

Combinaisons de la potasse et de la soude avec l'A: Oxalique

L'acide oxalique se combine en plusieurs proportions avec la potasse ; il forme un oxalate neutre et un oxalate acide.

Les proportions dans lesquelles cet acide se combine sont simples et multiples les unes des autres ; c'est l'examen de ce fait qui a servi à Wollaston pour confirmer la loi que Dalton avait émise avant lui.

L'oxalate neutre de potasse est sans importance ; il est formé de un équivalent d'acide et un équivalent de base ; on l'obtient en saturant de l'acide oxalique par du carbonate de potasse.

Le bioxalate ou sel d'oseille – est formé de 2 équivalents d'acide et de 1 équiv: de potasse, plus 3 équiv: d'eau $= 2(C^2O^3)KO + 3HO$. mis en contact avec le tournesol, il le rougit ; ce sel s'extrait du suc de l'Oxalis acetosella ; on le clarifie et on l'évapore par le repos et on l'obtient cristallisé. On peut encore l'obtenir en traitant du carbonate de potasse par deux équivalens d'acide oxalique ; on obtient des cristaux en prismes rhomboèdres obliques solubles, dans l'eau, 40 p. d'eau dissolv: 1 p. insoluble dans l'alcool.

Usages. Cet oxalate est employé à cause de l'excès d'acide qu'il contient, il sert à enlever les taches de protoxide de fer, il en résulte un oxalate soluble ; pour parvenir plus facilement à ce résultat, on opère en présence d'un sel d'étain, qui fait passer le sel de fer à l'état de protoxide et de la formation d'un oxalate de protoxide.

Le quadroxalate de potasse résulte de la combinaison de 4 équivalens d'acide et de 1 équiv: de base ; ce sel mélangé à du bi-oxalate potasse, constitue le sel employé sous le nom de sel d'Oseille. On connait un oxalate neutre et acide de soude ; ces sels n'ont pas d'importance ; on les trouve aussi dans l'organisation végétale.

5e Leçon.

5e Leçon.

Oxalate de chaux.

Ce sel existe dans les concrétions urinaires ; il est remarquable par son insolubilité et sert souvent de réactif.

On le produit en mettant en contact un oxalate soluble avec de la chaux ; on emploie pour cela de l'oxalate d'ammoniaque qui sert à reconnaître la chaux : on est sûr que l'on a à faire à de la chaux lorsque le pp. que l'on obtient est soluble dans un excès d'acides minéraux, tel que l'acide azotique, et qu'il est insoluble dans les A végétaux ; c'est le caractère qui le fait reconnaître. On distingue encore un sel de chaux d'un sel de magnésie, en ce que les sels magnésiens ne pp. pas par les sels ammoniacaux et qu'al

en présence de cet agent il ne pp: plus par les oxalates solubles.

Au contraire, l'influence des sels ammoniacaux dans les sels de chaux n'empêche pas la pp. par les oxalates solubles.

Oxalate de fer. L'acide oxalique forme 2 combinaisons avec le fer; ces oxalates sont solubles dans l'eau. L'oxalate de protox. se forme plus facilement que l'oxalate de peroxide; les sels d'étain font facilement passer ce dernier à l'état de protoxide de fer.

Mr Dulong a découvert que lorsqu'on chauffe l'oxalate de plomb à 300°: ce sel est décomposé et qu'au lieu de protoxide de plomb, on obtient un nouvel oxide qui a pour formule Pb^2O. ou 2 équiv: plomb pour 1 d'oxigène: Quelques chimistes pensaient qu'une partie du plomb s'y trouvait combinée sans être à l'état d'oxide; mais on démontre le contraire en mettant ce sel en contact avec du mercure qui enlèverait tout le plomb s'il n'était pas oxidé, mais ce métal est sans action.

Oxalate d'ammoniaque $C^2O^3 az H^3 HO$.

Oxalate d'ammoniaque.

Ce sel se produit toutes les fois que l'on met de l'acide oxalique en contact avec de l'ammoniaque. Sa formule est $C^2O^3 az H^3 HO$; ce sel est toujours employé comme réactif en chimie; c'est le réactif par excellence des sels de chaux. Si on chauffe l'oxalate neutre et qu'on le distille à 200° ou 250°: il se décompose, forme de l'eau, les autres produits ordinaires de la décomposition des matières organiques, de l'acide Cyanhydrique, et un corps nouveau, découvert par Mr Dumas, l'Oxamide. L'oxamide est blanche, insoluble dans l'eau, ne cristallisant pas bien. Ce chimiste ayant analysé cette substance a trouvé qu'elle se rapprochait beaucoup par sa composition de l'oxalate d'ammoniaque, et qu'en enlevant à ce sel au moyen de la chaleur, 2 équival: d'eau, on obtient ce corps nouveau qu'il a nommé oxamide.

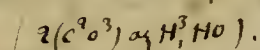
Oxamide. $C^2O^2 az H^2$

L'oxamide $= C^2O^2 az H^2$, l'oxalate d'ammoniaque $= C^2O^2 az H^3 HO$.

Ainsi à côté de cet oxamide se place une formule d'autres substances analogues à ce corps, ainsi l'organisation animale fournit des amides sous l'influence de certains agens.

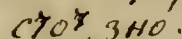
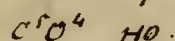
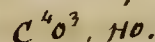
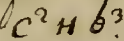
L'Urée est aussi un amide; en laissant fermenter cette substance on obtient du carbonate d'ammoniaque. Sous l'influence de certains agens A. sulfurique, potasse l'oxamide reprend 2 équiv: d'eau et redevient oxalate d'ammon, corps neutre.

Certains sels ammoniacaux peuvent former des amides par la distillation. Il est donc bien évident que ces corps ne diffèrent des sels ammoniacaux que par la différence de proportion d'eau.

Bi-oxalate d'ammoniaque.

$(2(C^2O^3)\,az\,H^3, HO)$.

Distillation du bi-oxalate d'ammoniaque. formule, $2(C^2O^3)\,az\,H^3HO$. ou 2 équiv: d'acide oxalique et 1 équiv: d'ammoniaque.
Lorsqu'on le soumet à la distillation, on lui enlève un équivalent d'eau et ce corps devient $= C^4O^5\,az\,H^2, HO$. Ce nouveau corps est un amide découvert par Mr Balard et qu'il a désigné sous le nom d'acide oxamique: en donnant à cet acide un équivalent d'eau, on le ramène à l'état de bi-oxalate d'ammoniaque.

Ainsi l'on voit clairement que lorsqu'on hydrate ces oxamides, ils redeviennent sels ammoniacaux.

Acide Rhodizinique.

$C^7O^7, 3HO$.
A. croconique

C^5O^4, HO.
A. mellitique,

C^4O^3, HO.
A. formique
C^2HO^3.


Acide Rhodizinique $C^3O^3\,3HO$.

Nous allons parler maintenant de quelques acides tels que (1) et nous allons commencer par l'acide rhodizinique.

Lorsqu'on met en contact de l'oxide de carbone et du potassium, cet oxide est absorbé, alors si on prend 7 équival: et si on met cette masse en contact avec de l'eau, il se dégage de l'hydrogène et on obtient un corps brun qui est un rhodizinate de potasse $= C^7O^7, 3KO$.

Si on met ce sel en contact avec l'eau et qu'on porte à l'ébullition, il se décompose, forme de la potasse, de l'oxalate de potasse $= C^2O^3KO$. Enfin un nouveau sel composé de de équival potasse et de C^5O^4 ou A. croconique anhydre. A. croconique ordinaire $= C^5O^4, HO$.

~~Si on met ce sel en contact avec l'eau et qu'on porte à l'ébullition, il se décompose, forme de la potasse~~

Acide Mellitique C^4O^3HO.

On rencontre dans le règne minéral une pierre que l'on désigne sous le nom de pierre de miel et qui est mélangée avec des pyrites; c'est une combinaison d'A. mellitique avec de l'alumine et c'est de ce composé qu'on extrait l'acide mellitique dont la formule $= C^4O^3HO$.

Acide formique $= C^2HO^3$.

Cet acide qui accompagne l'A. oxalique dans un grand nombre de circonstances, contient beaucoup d'oxigène; il est fixe, stable et se produit presque dans les mêmes circonstances que ce dernier acide. On produit cet acide quand on attaque des substances neutres par un corps qui cède facilement son oxigène. Il a été découvert par Crever, qui l'a trouvé dans les fourmis rouges; si après les avoir excitées, on les fait marcher sur du papier de tournesol, elles le rougissent: si on les écrase et qu'on les mélange avec de l'eau on obtient une liqueur acide, contenant aussi de l'A. malique, dont on le débarrasse par la distillation, ce dernier étant moins volatil. L'A. formique a beaucoup d'analogie avec l'A. acétique; on l'en sert dans quelques endroits pour fabriquer du vinaigre.

Döbereiner a reconnu que cet acide prend naissance toutes les fois que l'on traite une substance neutre ou acide par les acides nitrique, iodique, etc. ou par un mélange d'A sulfurique et de bi-oxide de manganèse; on traite ordinairement une matière organique par l'A sulfurique mélangé avec du bi-oxide de manganèse; On opère ordinairement sur l'amidon et on prend un mélange de (1)

Amidon	10 p.
bi-oxide	37 p.
acide	30.
Eau	30.

On place dans une cornue l'amidon, le bi-oxide et on verse dessus l'a. sulfurique étendu. On chauffe légèrement, la masse se boursoufle par le dégagement d'A. carbonique. Lorsque ce dégagement a cessé, on reverse dans la cornue la liqueur qui a distillé dans le récipient; il passe à la distillation de l'A formique mélangé à de l'A. sulfurique et sulfureux. On obtient ainsi 3 p 3/8 d'acide formique hydraté impur.

Purification. Pour avoir cet acide pur, on fait réagir de l'oxide de plomb sur cet acide; l'oxide s'y combine, fait du formiate de plomb qui cristallise, on le recueille et on le dessèche à 110.° Si on le soumet à l'analyse on trouve qu'il est formé de 1 équiv: d'Acide anhydre et 1 équiv: oxide de plomb $= C^2HO^3 + PbO$.

Si l'on introduit ce sel dans une cornue et qu'on fasse arriver un courant d'hydrogène sulfuré, ce sel est décomposé et on obtient de l'Acide formique; dans cette réaction l'hydrogène sulfuré est décomposé, l'hydrogène se combine avec l'oxigène de l'oxide plomb, et le plomb se combine avec le soufre pour former du sulfure de plomb qui cristallise.

Cette réaction peut être représentée par cette formule ($C^2HO^3, HO + SPb$).
On peut employer ce procédé pour obtenir du sulfure de plomb parfaitement cristallisé et qui présente une forme cristalline analogue au formiate de plomb.

On obtient ainsi un acide qui contient un équivalent d'eau; il est liquide à la température ordinaire; forme à l'air des vapeurs comme l'A. azotique et chlorhydrique; lorsqu'on le refroidit, il peut cristalliser à quelques degrés au dessous de zéro; il est volatil et diffère de l'A. oxalique qui se décompose en partie par la distillation. il bout à 100.° plus lourd que l'eau, soluble dans ce liquide en toute proportion; sa vapeur est inflammable. Mélangé à l'eau en diverses proportions, il forme deux hydrates qu'on peut comparer à l'acide nitrique par leur action sur les matières organiques, il brûle la peau et forme une brûlure qui se guérit difficilement.

Cet acide contient toujours un équivalent d'eau; si on fait agir sur lui l'A. sulfurique, il est décomposé. Cet acide lui enlève l'eau qu'il contient et le transforme en oxide de carbone; ainsi on peut représenter cet acide dont la formule est C^2HO^3+HO, par C^2O^2+2HO où l'A. sulfurique enlève.

Mis en contact avec 2 équival. d'oxigène, il se décompose en C^2O^4+HO, c-à-d. en A. carbonique et en eau; pour opérer cette transformation on le met en contact avec de l'oxide de mercure qui cède facilement son oxigène; ce moyen est employé pour reconnaître la présence de l'A. formique. On met ces deux corps en présence, on chauffe; l'oxide cède son oxigène et il résulte de là de l'A. carbonique; cet effet a lieu toutes les fois qu'on met cet acide en contact avec un corps qui cède son oxigène.

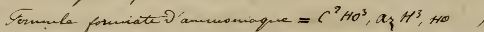
Certains sels peuvent être réduits de cette manière; c'est un moyen d'extraire les métaux, lorsqu'on a un mélange de plusieurs sels: ainsi on peut se servir de cet acide pour réduire certains métaux oxidés ou à l'état de sel.

Constitution des formiates. Les formiates résultent de la combinaison d'un équivalent de base avec un équiv. d'acide; c'est un acide monobasique.

Formiates alcalins. Les formiates alcalins sont ceux de potasse et de soude. Le formiate de soude sert pour faire la réduction des sels d'argent et de platine; ce formiate est réduit quand on le fait bouillir avec un sel de manganèse.

Le formiate de potasse n'est pas usité.

Formiate d'ammoniaque. Il se transforme facilement en acide prussique, et on peut facilement rapprocher sa composition de celle de l'A. prussique; car, en soumettant ce formiate à la chaleur, on lui enlève son eau et on obtient de l'acide prussique:


Formule formiate d'ammoniaque = C^2HO^3, AzH^3, HO,


Acide prussique = $(C^2AzH) + H^4O^4$.

Si on ajoute 4 équival. d'eau on a le formiate d'ammoniaque; si on compare, on a la même quantité de charbon, la même quantité d'azote; on peut donc représenter ce formiate par de l'acide prussique et de l'eau, alors par la chaleur il perd son eau, et on obtient cet acide; aussi arrive-t-il souvent que quand on prépare l'A. prussique on n'obtient que du formiate d'ammoniaque.

6e Leçon. Acide acétique $C^4H^4O^4$.

On considère l'A acétique comme l'A organique le plus important: la formation de cet A. a lieu dans des circonstances très-diverses; on peut le considérer comme formé de carbone et d'eau; si on ajoute plusieurs équiv: d'eau, on a l'A: acétique, formule = $C^4H^4O^4$.

Si l'on met en contact avec cet A: 1 équiv: de base, il perd 1 équiv: d'eau et on obtient $C^4H^3O^3$ + 1 équiv: de base; c'est un acide monobasique qui ne prend qu'un équiv: de base pour former des sels neutres. Mais ici, l'on peut placer un fait remarquable de cet acide - c'est que, mis en contact avec un équiv: d'oxide de plomb on a un acétate neutre = $C^4H^3O^3 + PbO$, mais si l'on fait agir une plus grande quantité d'oxide, on obtient un nouveau composé = $C^4H^3O^3 + 3PbO$: Dans ce cas l'oxide de plomb ne déplace encore qu'un équiv: d'eau, ce n'est pas un sel neutre, mais seulement un sel basique. Dans ces composés le rapport de l'oxigène de l'A - est à l'oxigène de l'oxide comme 3:1.

Pendant longtemps on a cru que les corps neutres seulement pouvaient être représentés par du carbone et de l'eau; mais on est convaincu maintenant que cette composition peut s'étendre aux corps acides; c'est ce que l'on voit dans l'acide acétique.

Production de cet acide.

Il est très abondant dans la nature 1° à l'état d'acétate dans presque tous les végétaux (acétate potasse), dans les liqueurs de la digestion, dans l'urine à l'état d'acétate d'ammoniaque; il se forme dans les réactions chimiques (expérience de Gay-Lussac) en chauffant les sels organiques avec de la potasse; en traitant une matière organique par l'A sulfurique ou azotique on donne naissance à cet acide; on le produit encore en distillant des matières organiques; certaines matières soumises à la fermentation lui donnent naissance. On peut dire qu'il se produit toutes les fois qu'on trouble l'équilibre des molécules d'une matière organique.

Nous allons citer 4 circonstances principales dans lesquelles il se produit.

1° Fermentation ou acétification.

On sait que quand on expose à l'air un suc de fruits, tel que celui de raisin, il donne de l'alcool et de l'acide carbonique, cet alcool en absorbant l'oxigène de l'air forme de l'A acétique.

Si l'on examine les vinaigres, on voit qu'ils sont d'autant plus forts que les vins contiennent une plus forte ppon d'alcool.

– Mais l'expérience a prouvé aussi que si l'on prend de l'alcool pur et qu'on l'expose à l'air, il ne s'acidifie pas et il faut qu'il soit mis en contact avec un corps qui détermine cette acétification.

Mr Davy a reconnu que lorsqu'on arrose ~~avec~~ du noir de platine avec de l'alcool, il s'enflamme et si on le traite par l'eau, on enlève l'A. Acétique formé : ainsi la présence de ce corps détermine l'acétification :

Döbereiner a démontré que dans ce cas il ne se forme que de l'A Acétique et pas d'A carbonique. On peut donc représenter cette réaction par la formule suivante :

Alcool = $C^4H^6O^2$. Si on fait agir sur l'alcool 4 équiv. d'Acide acétique, = $C^4H^4O^4$ oxigène, on obtient 1 équiv. d'acide hydraté et 2 équiv. d'eau.

– Nous avons vu aussi en chimie minérale le platine déterminer des combinaisons : ainsi si on fait arriver de l'A sulfureux et de l'oxigène sur du platine, il se produit de l'A sulfurique. Il s'agit de voir quelles sont les matières qui déterminent l'acétification de l'alcool.

Théodore de Saussure a reconnu qu'une matière animale peut agir sur un mélange détonant, comme la mousse de platine ; ainsi une substance qui se décompose peut produire le même effet que la mousse de platine.

Or, on rencontre cette substance qui produit l'acétification, dans le suc de raisin et dans beaucoup d'autres substances ; dans quelques matières organiques c'est l'albumine végétale qui ~~produit~~ détermine la formation de cet acide, qui se produit par l'absorption de l'oxigène ;

Cette réaction est déterminée par la présence d'un corps qui se trouve dans cette matière. Il arrive quelque fois que cette matière ne peut plus agir ; ainsi par ex : après avoir fait bouillir le vin, on sait qu'il se conserve parfaitement, comme encore, en soustrayant ce liquide à l'action de l'air.

La fermentation de la bière et du cidre se fait de la même manière et sous les mêmes influences.

Procédé de Schutzenberg. – Schutzenb.

En Allemagne on prépare cet acide de la manière suivante : On place dans des tonneaux des copeaux de hêtre, corps qui contiennent des matières animales ; on les mélange à de la levure de bière et on arrose avec de l'alcool à 80° cent. c'est-à-dire contenant 20 % d'eau. avant d'y verser cet alcool on arrose les copeaux

avec du vinaigre fort; on a eu soin aussi de pratiquer des ouvertures latérales pour laisser passer l'air. Lorsque toutes ces conditions sont remplies, on voit la température s'élever, l'alcool s'acidifie et le faisant passer plusieurs fois sur les copeaux il est entièrement acidifié. Il faut environ 40 heures pour terminer cette opération.

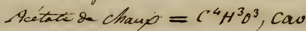
2° Autre mode. Par distillation du bois.

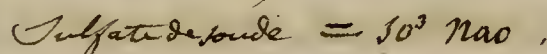
Lorsqu'on soumet le bois à la distillation, on reconnaît que lorsqu'on élève la température au rouge naissant, il se décompose, donne naissance à des vapeurs blanches et goudronneuses, à des gaz combustibles et enfin à de l'eau qui tient de l'A acétique en dissolution; les gaz qui se dégagent contiennent de l'A carbonique et un excès d'oxide de carbone; ces gaz sont combustibles.

Pour retirer l'Acide, on décante afin de séparer l'eau qui est colorée en noir par du goudron; en la soumettant à la distillation pour la rectifier, on obtient encore un liquide coloré qui est acide et dont la saveur est désagréable, saveur que cet acide perd difficilement.

Purification. Pour purifier cet acide pyroligneux, on est obligé de le faire entrer en combinaison.

On le traite d'abord par de la craie, qui se décompose, donne de l'A carbonique, et on obtient un Acétate de chaux qui ne cristallise pas facilement; il faut le transformer en sel cristallisable; on met pour cela cet acétate en contact avec du sulfate de soude:


Acétate de chaux = $C^4H^3O^3, CaO$


Sulfate de soude = $SO^3\ NaO$.

Il s'opère une double décomposition, formation d'acétate de soude soluble et de sulfate de chaux insoluble ce composé = $SO^3 CaO + C^4H^3O^3 NaO$, le sulfate de chaux se pp. et il reste en dissolution de l'acétate de soude qui cristallise facilement; On filtre, on évapore et on obtient un acétate de soude coloré que l'on purifie par plusieurs cristallisations. Si on essaie de retirer l'A acétique pour l'avoir pur, il conserve toujours un goût de goudron et pour le lui enlever on est obligé de le calciner; cet acétate se prête justement à cette manipulation et on peut le chauffer jusqu'au rouge naissant sans qu'il soit décomposé.

Cette chaleur suffit pour détruire le goudron. On opère cette torréfaction dans les chaudières en tôle qui ont une forme plate; alors l'A pyroligneux qu'on extrait est tout-à-fait pur.

Si l'on traite ce sel par l'A sulfurique, il se forme du sulfate de soude et l'A. acétique est mis en liberté. On reconnaît que les 4/5es d'acide passent à l'état de pureté et tout-à-fait blanc, le dernier 5e est coloré, on le met de côté: On remarque aussi que l'acide qui passe d'abord est faible et que celui qui distille au milieu est le plus concentré, alors on mêle ces produits.

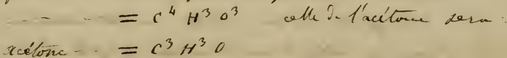
Acide obtenu par distillation de l'acétate de cuivre.

Certains acétates sont décomposés par la chaleur et donnent de l'A acétique de l'A. carbonique, de l'eau, & de l'Acétone, et il reste dans la cornue du cuivre divisé mêlé à du charbon.

Si l'on soumet à la distillation de l'acétate de cuivre, il distille d'abord un liquide coloré en vert qui contient de l'A acétique, Acétone, et de l'Acétate de cuivre; On le distille de nouveau, et on obtient de l'A acétique pur désigné sous le nom de vinaigre radical; il reste dans la cornue de l'oxide de cuivre du cuivre métallique et du charbon.

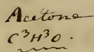
Propriétés. Cet acide cristallise, il est solide à 17° chauffé il se liquéfie et forme un liquide blanc dont la densité est de 1,063; il a alors un équival: d'eau; Odeur connue, il est très acide et corrosif quand il est concentré; soluble dans l'eau en toutes proportions: il est volatil et entre en ébullition à 120°. Si on le fait volatiliser dans une capsule et qu'on approche une allumette, la vapeur s'enflamme et brûle avec une flamme blanc-bleuâtre; il dissout certaines substances neutres, animales et végétales, telles que le camphre, l'albumine que les acides minéraux pp.

Un fait intéressant qu'il est bon de citer, c'est que cet acide existe dans les liquides de la digestion; il est probable qu'il dissout les liquides albumineux qui se trouvent dans l'estomac, et qu'il dissout aussi la fibrine. Il est décomposable par la chaleur et donne naissance à des gaz et à une substance particulière, qui ne diffère de l'A acétique que parce qu'elle contient 1 équival: d'A. carbonique en moins: ainsi la formule de l'A acétique anhydre étant:



- - - $= C^4 H^3 O^3$ celle de l'acétone sera:

Acétone - - $= C^3 H^3 O$



Acétone C^3H^3O.

Acide sulf-acétique. $C^4H^2O^2, 2SO^3$.

Action de l'A. Sulfurique. Quand on met l'A. Sulfurique en contact avec l'A. acétique ce dernier perd de l'eau et l'A. Sulfurique se met à sa place et forme un nouveau composé. Ainsi un équival: d'acide $C^4H^4O^4$ avec 2 équiv: d'A. sulfurique donnent $= (C^4H^2O^2, 2SO^3)$. C'est un composé d'A. acétique et sulfurique désigné sous le nom d'A. Sulfacétique.

Cet acide jouit de la propr. de se combiner avec les bases et de former des sels.

Acide Chloro-acétique $C^4Cl^3O^3$.

Action du chlore. Quand on fait réagir ce gaz sur l'acide hydraté $= C^4H^3O^3 + HO$ avec 6 équiv: de chlore, 6 Cl, le chlore prend 3 équival: d'hydrogène et forme de l'A. chloro-acétique $= C^4Cl^3O^3$. découvert par M. Dumas, et il se dégage en même temps 3 équiv: d'A. chlorhydrique et on a $C^4Cl^3O^3 + HO + 3(ClH)$; c'est un simple changement moléculaire qui a lieu dans ce cas.

L'A. chloro-acétique se produit en mettant de l'A. acétique cristallisable dans un flacon contenant du chlore et l'exposant à l'action des rayons solaires; il se forme bientôt des cristaux d'A. chloro-acétique qui s'attachent après le vase et se combinent avec de l'eau.

On a essayé de régénérer l'A. acétique au moyen de cet acide. ainsi, si l'on met cet acide avec du potassium ou mieux un amalgame de potassium il y a dégagement d'hydrogène qui se combine avec le chlore de l'acide en le décomposant et de la formation d'A. acétique.

Action de l'eau.

Acide	Eau	Pesanteur spécifique.	
110.	0 0	1 0630	
	10 0	1 0742	
	22 5	1 0770	
	32 5	1 0791	Maximum $= C^4H^3O^3, 3HO$.
	43 0	1 0763	
	55 0	1 0742	
	66 5	1 0728	
	97 5	1 0658.	
	108 5	1 0637	
	118 2	1 0630.	

Cet acide est soluble en toute proportion dans l'eau. si on prend la densité de cet acide à 1 équiv: d'eau, on a 1,0630; il présente des phénomènes remarquables dans sa densité: ainsi, si on ajoute de l'eau, par ex: par 110 d'acide, si on ajoute 10. p. d'eau on obtient pour densité 1,0742 et l'on voit que la

densité

augmente au lieu de diminuer, ce qui devrait être, puisque la densité de l'eau est moindre que celle de l'acide ; en ajoutant toujours de l'eau on arrive à une densité de 1,0791, densité qui est son maximum. C'est l'acide à 3 équivalents d'eau = $C^4H^3O^3 + 3HO$. À partir de ce point les densités diminuent et quand on arrive à ajouter à cet acide jusqu'à un poids d'eau égal au sien, on voit que sa densité est alors la même que celle de l'acide à 1 équiv. d'eau.

On peut donc dire que lorsqu'on voudra analyser cet acide, il faudra pas s'en rapporter à sa densité ; car on voit que l'on ne pourra arriver à un bon résultat. Pour l'analyser d'une manière certaine, il faut déterminer la quantité de carbonate alcalin qui est saturé par un certain poids de cet acide ; car il sera d'autant plus concentré qu'il saturera une plus grande quantité de carbonate.

Avant de procéder, il faut bien s'assurer que l'A. est pur et qu'il ne contient ni A. Chlorhydrique, ni A. Sulfurique.

L'Action qu'il exerce sur les bases, lorsqu'il est mêlé à certains liquides est remarquable.

Cet acide qui est très énergique, décompose les carbonates en dégageant leur A. Carbonique ; cette réaction a toujours lieu quand il est pur.

Si on le mélange avec de l'alcool et qu'on fasse agir sur ce mélange un carbonate, l'air seul se dégage et il n'y a pas décomposition ; l'énergie se trouve paralysée par l'alcool ; il rougit à peine le tournesol si l'alcool est très pur ; mais après quelque temps l'alcool absorbe de l'eau et alors la réaction se manifeste. Les dissolvans ont donc une action marquée sur cet acide.

Si on prend cet acide cristallisé et qu'on le mette en contact avec du marbre, il n'y aura pas de réaction ; il faut pour que la décomposition ait lieu qu'il soit étendu d'eau : On peut le rapprocher dans ce cas de l'A azotique qui n'agit pas sur les métaux quand il ne contient qu'un seul équivalent d'eau.



Acétates. 7e Leçon. 30 May 1844.

Les acétates neutres sont formés par 1 équiv: d'A. acétique et 1 équiv: de base; le rapport de l'oxigène dans ces deux corps est::1:3.

On trouve encore des acétates qui contiennent pour 1 équiv; d'acide 1 équiv: 1/2 et 2 équiv: de base. Mais dans tous les cas, quand on fait agir sur cet acide hydraté 1, 2, et 3 équiv: de base, il n'y a jamais qu'un seul équiv: d'eau de déplacé.

Voici les acétates les plus usités: L'acetate de potasse, de soude, d'alumine, de fer, de plomb, de cuivre;

Il existe quelques généralités sur ces sels, qu'il est bon de connaître.

Action de la chaleur: Tous les sels organiques sont décomposés par la chaleur; les acétates donnent naissance à de l'A acétique, lorsque leur base forme des carbonates faciles à décomposer. Cet acide obtenu par distillation n'est pas pur; il contient toujours de l'acétone; si on élève la température, on aura des goudrons, de l'A acétique et de l'acétone.

Si l'on se sert d'un acétate qui forme un carbonate stable, tel que l'acétate de baryte $C^4H^3O^3BaO$, on obtiendra de l'acide pyroacétique, ~~[illegible]~~ c'est de l'A acétique auquel on a enlevé un équiv: d'A carbonique, plus du carbonate de baryte, et la distillation donnera $CO^2BaO + C^3H^3O$.

Tous les acétates sont solubles; cependant il en est quelques uns qui le sont peu. On peut reconnaître leur présence par l'A sulfurique, en chauffant avec cet acide, il s'empare de la base, chasse l'A acétique que l'on reconnaît à son odeur.

Acetate de potasse ou terre foliée de tartre.

Ce sel existe en grande quantité dans la sève des végétaux; il est blanc, soluble dans l'eau, déliquescent, absorbe l'humidité; il est souvent employé pour dessécher les gaz; Soluble dans l'alcool, et cette propriété a été mise à profit par Mr Pelouze, pour démontrer l'influence des dissolvans sur l'A acétique.

Dans certains cas l'A carbonique peut chasser l'A acétique de ses combinaisons; ainsi en faisant dissoudre de l'acétate de potasse dans l'alcool; si on fait passer de l'A carbonique dans cette dissolution, il se fait un ppé de carbonate de potasse = $KOCO^2$, c'est l'insolubilité du carbonate dans l'alcool qui détermine la décomposition de l'acétate.

À côté de ce caractère on peut placer l'action d'un alcali en excès sur l'acétate de potasse ; si l'on prend l'acétate de potasse $C^4H^3O^3KO$ et qu'on fasse agir sur ce sel un excès d'alcali, il sera décomposé ; le carbone se combinera à l'oxigène pour former de l'A carbonique, et il en résultera du carbonate de potasse et de l'hydrogène proto carboné. Ainsi, en prenant acétate hydraté $C^4H^4O^4KO$, on aura du carbonate $C^2O^4, 2KO$, plus de l'hydrogène proto-carboné C^2H^4, gaz combustible que l'on obtenait, avant ces dernières expériences, très difficilement pur.

Cet acétate sert à préparer la liqueur de Cadet, liqueur qui a été étudiée par Bunsen : c'est une combinaison d'oxigène avec un radical : Cacodille ; c'est un oxide de Cacodille. Car, ce chimiste a isolé l'oxigène et obtenu le radical, qui se comporte d'une manière analogue à celle du chlore. Il se prépare en distillant l'acétate de potasse avec l'acide arsénieux.

L'acétate de potasse peut se préparer directement en faisant agir l'acide acétique sur le carbonate de potasse.

Acétate de soude. N'offre pas le même intérêt. Ce sel peut se préparer directement en saturant l'A acétique par du carbonate de soude ; On le prépare en grand, dans les arts, par double décomposition de l'acétate de chaux et du sulfate de soude ; il se forme pp. sulfate de chaux et l'acétate de soude reste dans la liqueur. Cet acétate contient 6 équiv. d'eau, il en perd une partie à l'air et devient efflorescent : mais ce qui le distingue essentiellement de l'acétate de potasse, c'est que l'acétate de soude n'est pas décomposé par la chaleur rouge obscur, tandis que l'acétate de potasse est décomposé.

Acétate d'ammoniaque. Cet acétate offre peu d'intérêt. il est seulement important de savoir que l'A acétique se combine en 2 pp. avec l'ammoniaque et forme un acétate neutre et un bi-acétate d'ammoniaque.

Acétate de chaux et de baryte. Ces deux acétates ayant entre eux une grande analogie peuvent être étudiés en même temps. On peut les obtenir en faisant agir l'A acétique sur les carbonates de chaux et de baryte ; ils cristallisent difficilement, ils ont la forme d'aiguilles assez déliées. Ces acétates sont solubles dans l'eau. Lorsqu'on les expose à l'action de la chaleur ils donnent naissance

à des carbonates et de l'acétone. Ainsi l'acétate de baryte = $C^4H^3O^3$, BaO plus de l'acétone = C^3H^3O. Pour opérer on met l'acétate de baryte pulvérisé dans une cornue, et on calcine à une température élevée.

On obtient dans le récipient une liqueur qui contient de l'eau, de l'acétone et une petite quantité d'une matière insoluble à laquelle on a donné le nom de Dumasine.

Si on étend d'eau cette liqueur, elle devient blanche et ce corps étranger est pp. alors on retire, par la distillation au bain-marie l'acétone ou esprit pyro-acétique pur; il a alors une odeur éthérée et alcoolique.

Acétone propriétés: C^3H^3O.

Propriétés de l'acétone. Nous allons donner ici les plus saillantes; en déterminant plus loin la grande analogie qu'il a avec certains corps nous terminerons entièrement son étude. Sa formule est C^3H^3O; il est insoluble en toutes prop. dans l'eau; il a une odeur éthérée alcoolique; soluble dans l'alcool en toutes pp. Sa densité = 0,792; il entre en ébullition à 56° delà, la facilité de l'obtenir pur par la distillation; il est très inflammable et brûle avec une flamme blanche rougeâtre; ce corps a une très-grande analogie avec l'alcool.

Acétate d'alumine.

Ce sel se fabrique en grand dans les fabriques de toiles peintes. On le prépare par double décomposition, avec l'acétate de plomb et le sulfate d'alumine. Pour l'obtenir on verse dans une solution d'acétate de plomb du sulfate d'alumine ou de l'alun; le sulfate d'alumine seul réagit; l'acide sulfurique se ~~d~~combine avec l'oxide de plomb, forme un sulfate qui se pp. et l'acétate d'alumine reste dans la liqueur; il est mélangé avec du sulfate de potasse qui ne nuit pas dans l'emploi que l'on fait de ce sel.

L'acétate d'alumine ~~est~~ employé comme mordant ~~est~~ est blanc, visqueux, incristallisable, très-soluble dans l'eau; il abandonne facilement son acide acétique: aussi quand on le fait bouillir, il en donne une partie et forme un sous-sel qui sert dans la teinture. Le sous-sel se fixe sur les étoffes, s'empare de la matière colorante et la fixe sur l'étoffe: on voit donc que cet acétate est employé à cause de son incristallisabilité, et de la facilité avec laquelle il abandonne son acide pour former un sous-sel.

Mr Gay-Lussac a reconnu que cet acétate peut perdre sa

Solubilité dans certains cas. Ainsi, si on le mélange avec du sulfate de potasse, il devient insoluble ; si on verse dans une solution d'acétate d'alumine, de l'alun ou du chlorure de sodium, et qu'on fasse bouillir, il se forme un pp. de sous-sel.
il ne faut donc pas dans les arts mordancer une étoffe à chaud, mais opérer toujours à froid, parceque autrement la pp. de sous-sel aurait lieu, et il ne se fixerait pas sur l'étoffe.

1 Acétate de fer.

Il est difficile de se procurer ce sel pur ; car celui dont on se sert dans les arts est un mélange d'acétate de protoxide et d'acétate de peroxide.

On le prépare en faisant agir directement cet acide sur du fer. Il détermine l'oxidation du fer et c'est ce qui fait que l'on obtient un mélange d'acétate de protoxide et d'acétate de sesqui-oxide. Ce sel a une certaine analogie avec l'acétate d'alumine. Ainsi il se trouble comme ce dernier en présence d'un sel soluble. Il est employé comme mordant à cause de son acide qui se dégage avec facilité par l'ébullition. Cet acétate impur a eu des applications heureuses par Mr Boucher qui l'a fait servir à la conservation des bois : Il résulte des expériences de ce chimiste que les bois s'altèrent par la présence des liquides et des insectes qu'ils renferment ; alors il imagina d'introduire dans ces bois un liquide capable de former des composés insolubles et de détruire les insectes qu'ils contiennent. Pour cela, il introduit de l'acétate de fer impur, par deux procédés différents. Il profite d'abord de l'aspiration vitale de l'arbre qui absorbe le liquide avec lequel on le met en contact. Ou bien il adapte au bois qu'il veut conserver, un sac fait en toile imperméable, plein d'une solution de ce sel. Cette solution entre dans le bois, en chasse la sève et les gaz ; Il en résulte des doubles décompositions ; le tannin forme de l'encre avec ce sel, de sorte que l'on retrouve le bois ayant une couleur variée, tirant sur le noir verdâtre.

On ne sait pas expliquer encore les phénomènes qui se produisent quand on met en contact deux sels solubles : quelques chimistes admettent que les deux sels restent en présence dans la liqueur ; d'autres admettent qu'il y a échange. Le sulfate de protoxide de fer ne pp. pas par l'hydrogène sulfuré tandis qu'avec l'acétate de fer on obtient un pp. ainsi, lorsqu'on veut connaître la présence de ce sel, on n'a qu'à faire passer un courant d'hydrogène sulfuré.

Acétate de plomb.

L'acide acétique se combine en plusieurs proportions avec l'oxide de plomb. aussi on connait un acétate neutre I eq. d'acide et I équiv: d'oxide de plomb: représentant par A l'acide = A Pbo; un acétate sesquibasique 2 eq: acide et 3, plomb = 2 A + 3 Pbo; un acétate tribasique, I éq: Acide et 3 plomb = A + 3 Pbo.

L'acétate neutre contient 3 équiv. d'eau. On le prépare par 2 procédés.

1° En versant du vinaigre sur du plomb, le vinaigre est en partie décomposé, l'oxigène oxide le plomb, et cet oxide se combine avec l'A acétique et constitue un acétate neutre.

2° Le plus simple procédé est de faire digérer de la littrarge ou oxide rouge de plomb dans un excès d'A acétique; on filtre et par l'évaporation on obtient de beaux cristaux.

Propriétés. Ce sel cristallise en prismes droits rhomboïdaux; il s'effleurit à l'air; si on le chauffe avec précaution il perd toute son eau de cristallisation; si on continue de le chauffer il perd une partie de son acide et passe à l'état d'acétate sesquibasique; si on le chauffe plus encore, il se décompose en A acétique et en Acétone. Il est soluble dans l'eau; si on verse de l'ammoniaque dans une solution d'acétate neutre, il se forme un acétate basique, et d'après Mr Payen si on en met un grand excès, il passe à l'état sex-basique c-à-d. 1 équiv: d'acide et. 6 equiv: de base.

Acétate tribasique. Cet acétate dissous dans l'eau prend le nom d'eau de goulard. Il se prépare en faisant bouillir de l'acétate neutre avec de la littrarge; ce sel présente des réactions alcalines, ainsi il verdit le sirop de violettes. Si l'on fait passer dans une solution de ce sel, un courant d'A carbonique, il forme avec l'excès d'oxide un carbonate de plomb et il reste de l'acétate neutre dans la liqueur.

Ainsi faisant arriver sur ce sel de l'acide carbonique $C^4H^3O^3\ 3pbo + CO^2 = 2(CO^2, pbo) + C^4H^3O^3\ pbo$; on a ainsi 2 équiv: de carbonate de plomb, plus de l'acétate neutre. On recueille le pp. on fait passer l'acétate neutre à l'état d'acétate tribasique qui sert à une nouvelle préparation. C'est maintenant le mode de préparation le plus employé dans la fabrication du Carbonate de plomb. La théorie de la formation du carbonate de plomb dans les autres procédés, est toujours la même, car il y a

toujours formation d'acétate tri-basique et c'est cet acétate qui est décomposé par l'A carbonique.

L'acétate de plomb basique facilite la pp. de la gomme de l'albumine: aussi est-il employé avec succès pour reconnaître ces substances; par ex: pour le sirop de gomme il ne pp. pas le sucre mais seulement la gomme.

Acétate de cuivre.

Représentant par A l'acide on a:

$A\,CuO$

$2\,A\,CuO$

$A\,2\,CuO$

$A\,3\,CuO$.

L'oxide de cuivre se combine en plusieurs pp.ons avec l'a acétique. Il forme un acétate neutre correspondant à l'acétate neutre de plomb 1 eq: d'acide et 1 éq: d'oxide; un acétate formé de 2 équiv: d'acide et 3 équiv: d'oxide un ~~autre~~ acétate bi-basique 1 équiv: d'acide et 2 équiv: d'oxide cuivre. Un autre acétate tri-basique 1 éq: d'acide et 3 éq. d'oxide cu.

Acétate neutre ou verdet. Cet acétate est d'un vert foncé; sa saveur est désagréable; ses cristaux sont des rhomboèdres qui contiennent de l'eau de cristall: il perd cette eau à l'air; il est soluble dans l'eau et l'alcool; très-vénéneux; il se décompose par la chaleur en un liquide vert, en acide acétique et en acétone. Quand on le met en contact avec une matière organique et que l'on chauffe, par ex: avec le sucre, cette substance s'altère et le verdet passe à l'état de protoxide en cédant son oxigène.

Pour le préparer on traite le vert-de-gris par du vinaigre, on filtre, on évapore et on obtient ainsi l'acétate neutre de cuivre. Ce sel est employé en teinture pour préparer les couleurs noires, et pour faire le vinaigre radical.

Le vert-de-gris est une combinaison de 2 éq: d'oxide de cuivre avec 1 éq: d'acide; on l'obtient en ~~plaçant~~ du vinaigre sur du cuivre; il est toujours mélangé avec un peu de carbonate de cuivre; c'est l'acétate bi-basique; exposé à la chaleur, il donne acétate neutre; traité par l'eau il se dissout de l'acétate neutre et de l'acétate sesqui-basique et il se dépose de l'acétate tri-basique sous forme d'une poudre verte.

Le verre de Vienne du commerce est un mélange de 1 éq: d'acétate neutre et 3 éq: d'arsénite de soude. il s'obtient en mettant ces sels en présence.

L'acide acétique peut se combiner avec certaines bases et former des sels peu solubles. Ainsi les sels de mercure, d'argent forment

des acétates peu solubles. On se sert pour reconnaître les acétates d'acide sulfurique, de sels d'argent ou de mercure.

8e Leçon. 2 Avril.

Acide tartrique. $C^8 H^4 O^{10} 2HO$.

Cet acide est aussi important que les acides oxaliques et ~~tartrique~~ et comme il se combine avec plusieurs équivalents de base et qu'il ne forme pas de sels monobasique, il est bon avant d'en commencer l'étude de présenter quelques généralités sur les acides polybasiques.

On entend par acide polybasique un acide qui peut former des sels à plusieurs équivalens de base. Pour avoir une juste idée de ces composés, il est bon de rapporter ici le travail de Mr Graham.

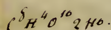
Ce chimiste a reconnu que les sels neutres ne sont pas toujours formés par un équiv: de base et 1 équiv: d'acide; il s'est assuré qu'on peut en obtenir qui aient 1, 2 et 3 équiv: de base. Dans certains cas, l'eau de ces sels peut se comporter comme une véritable base; ainsi dans son beau travail sur l'a. phosphorique, il a reconnu que quand on met l'a: phosphorique hydraté = $PHO^5, 3HO$ en contact avec des bases, on déplace l'eau qui est remplacée par 3 équiv: de bases et le sel produit est un phosphate neutre = $PHO^5, 3mo$.

En second lieu ce chimiste admet que l'eau peut remplacer la base et donner dans ce cas naissance à un phosphate qui aura 2 equiv: de base et 1 équiv: d'eau = $PHO^5, 2mo + HO$. Puis un second qui ne contiendra plus qu'un équivalent de base et 2 éq: d'eau, qui aura pour formule = $PHO^5, 1mo + 2HO$. Ce chimiste s'est assuré que quand on chauffe cet acide tri-hydraté, il perd d'abord 1 équiv: d'eau et devient = $PHO^5 2HO$; c'est un nouvel acide qu'il désigne sous le nom d'a. pyro-phosphorique. Ce nouvel acide se combine avec les bases, mais il ne prend que 2 equiv: pour former des sels neutres qui sont des pyro-phosphates. Dans ces sels la base peut être remplacée par de l'eau.

Si l'on calcine encore cet acide pyro-phosphorique, il perd un nouvel éq: d'eau et devient = PHO^5, HO, ce nouvel acide désigné sous le nom d'acide métaphosphorique forme des métaphosphates qui ne contiennent qu'un équiv: de base = PHO^5, mo.

L'acide phosphorique hydraté et l'acide para phosphorique peuvent former des sels neutres à 3 et à 2 éq: de base; mais

dans ces sels, l'acide peut être saturé par des bases différentes; ces deux acides jouissent ainsi de la propriété de former des sels doubles, tandisque le dernier ne peut former qu'une espèce de sel. Les acides polybasiques sont caractérisés par la propriété de former des sels doubles.

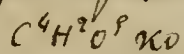


Acide tartrique. C'est un acide bi-basique; il ressemble à l'acide pyro-phosphorique; il y aura donc aussi dans les tartrates des tartrates neutres: Cet acide existe isolé dans les végétaux, dans les raisins verts; ses combinaisons avec les bases sont employées dans les arts comme mordants; il forme aussi des sels doubles. Ces tartrates et cet acide sont intéressans par les combinaisons qu'ils peuvent former. pendant long-temps on a représenté l'A. tartrique par = $C^4H^2O^5, HO$ mais on a doublé ces composés afin de simplifier l'étude des combinaisons de cet acide et on lui a donné la formule suivante = $C^8H^4O^{10}, 2HO$: un acide bi-basique. Lorsqu'on fait agir une base sur cet acide il en résulte des tartrates à 2 équiv: de base = $C^8H^4O^{10}, 2MO$ + des tartrates dans lesquels un équiv: de base est remplacé par 1 équiv: d'eau = $C^8H^4O^{10}, MO\ HO$. Enfin des tartrates doubles dans lesquels les deux équiv: d'eau sont remplacés par 2 équiv: de bases différentes = $C^8H^4O^{10}, MO\ NO$.

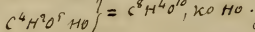
Ainsi on obtient des tartrates à 2 équiv. de la même base.
2°. Des tartrates 1 équiv: de base et 1 équiv: d'eau.
3°. Des tartrates composés de 2 bases différentes.

Extraction. Cet acide peut être extrait des sucs des végétaux, mais dans les arts on l'extrait ordinairement de la crème de tartre ou bi-tartrate de potasse. C'est Schéele qui le 1er l'a obtenu à l'état isolé; mais ce fut seulement en 1770 qu'on l'obtint à l'état de pureté. — Les vins de mauvaise qualité contiennent cet acide en grande quantité; il se combine avec la potasse et forme le bi-tartrate qui se dépose sur les tonneaux, sel composé de 1 éq: d'acide, 1 de base et 1 d'eau = $C^8H^4O^{10}, KO, HO$. c'est de ce sel qu'on l'extrait.

On fait tomber de la chaux (carb. chaux) dans une dissolution de ce sel, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue neutre; on en ajoute jusqu'à ce que l'effervescence cesse, on obtient ainsi un tartrate de chaux pour un moment on peut représenter le bi-tartrate de potasse par:



$$\left.\begin{array}{l} C^4H^2O^5\ KO \\ C^4H^2O^5\ HO \end{array}\right\} = C^8H^4O^{10}, KO\ HO.$$



Le carbonate ne réagit que sur la moitié de l'A tartrique et forme un tartrate de chaux = $C^4H^2O^5, CaO$ insoluble

qui se pp. On le recueille, il reste alors dans la liqueur du tartrate neutre de potasse $C^4H^2O^5KO$ qui est soluble ; il faut encore en extraire l'Acide qu'il contient. Pour y parvenir, on décompose ce sel par du muriate de chaux, il se fait une double décomposition et tout l'A tartrique est converti en tartrate de chaux insoluble. Ces 2 pp étant réunis, on les fait digérer avec de l'A sulfurique qui s'empare de la chaux et l'A. tartrique reste dans la liqueur. On sépare par la chaleur le sulfate acide de chaux qui reste dans la liqueur, on évapore et on fait cristalliser.

Propriétés. Cet acide cristallise en prismes obliques à bases rhomboïdales terminées par des sommets dièdres, inaltérables à l'air ; saveur acide, agréable quand il est étendu d'eau dans laquelle il est très soluble ; soluble dans l'alcool ; lorsqu'on le traite par des agens différents, il est décomposé en 2 acides savoir, l'Acide acétique et l'acide oxalique.

Ainsi, si l'on prend cet acide, $C^8H^4O^{10}\,2HO$ et qu'on le chauffe avec un excès de potasse, on le transforme en acétate et en oxalate de potasse. En effet si l'on prend la formule de l'A acétique $= C^4H^3O^3\,HO$ et celle de l'A oxalique deux équivalents $2\,(C^2O^3HO)$, si l'on additionne, on aura l'A tartrique. C'est ce qui fait qu'un grand nombre de chimistes admettent qu'un grand nombre d'A organiques peuvent être regardés comme la réunion de plusieurs acides. Ainsi l'A tartrique peut être considéré comme la réunion de 1 équiv. d'A acétique et 2 éq: d'A oxalique. Quand on traite cet acide par des corps oxidants tels que l'A nitrique, des oxides qui cèdent facilement leur oxigène, tel que l'oxide de plomb, la réunion commence à froid et en chauffant on obtient l'A. formique et de l'A ~~carbonique~~. cet acide forme des pp. avec différentes bases ; ainsi l'on peut reconnaître la présence de la potasse, en traitant une solution par cet acide en grand excès ; le pp. prend naissance par l'agitation et il se forme du bi-tartrate de potasse $= C^8H^4O^{10}, KO\,HO$ sel qui est peu soluble ; mais si l'acide n'est pas en excès, il se formera un tartrate neutre $C^8H^4O^{10}\,2KO$ sel soluble, de sorte qu'on ne reconnaîtra pas la présence de la potasse.

Il pp. l'eau de baryte et de chaux et forme des tartrates insolubles ; mais un caractère auquel il faut bien faire attention, c'est qu'il ne pp. pas les sels de ces bases quand ils sont bien purs.

Tartrates neutres.	Tartrates acides.	Tartrates neutres à bases différentes.	Émetiques.
$C^8H^4O^{10}$ 2 KO	$C^8H^4O^{10}$, KO, HO	$C^8H^4O^{10}$, KO, NaO	$C^8H^4O^{10}$ KO, Al^2O^3
2 NaO	NaO, HO	KO, AzH^3, HO	KO, Fe^2O^3
2 CaO	CaO, HO.	KO, BaO	KO, Sb^2O^3
2 BaO.		KO, SrO	KO, BO^3
		KO, CaO	KO, AsO^3
		KO, MgO	KO, AsO^5
		KO, FeO	AzH^3, HO, Sb^2O^3
		KO, MnO.	BaO, Sb^2O^3
			PbO, Sb^2O^3
			AgO, Sb^2O^3.

Constitution des tartrates. Il existe des tartrates neutres. Ces tartrates résultent de la combinaison d'1 éq: d'acide avec 2 équiv: de base = $C^8H^4O^{10}$ 2 KO.

Les tartrates acides sont des sels dans lesquels la même quantité la même quantité d'acide que dans les sels neutres est saturée par 1 équiv: d'eau et 1 équiv: de base.

Il y a aussi des tartrates dans lesquels l'acide est saturé par des bases différentes; mais ce qu'il y a de remarquable dans ces sels, c'est que ces bases différentes ne contiennent toutes les deux qu'un équiv: d'oxigène

L'acide tartrique en se combinant avec les bases différentes peut former un grand nombre de composés qui ressemblent à des émetiques. Dans les uns c'est la potasse qui ne change pas, c'est seulement l'autre base. Dans les autres c'est l'antimoine qui reste stable et l'autre base qui varie. On trouve dans ces sels des bases à 1 équiv: d'oxigène et d'autres à plusieurs équiv: d'oxigène, caractère qui les distingue essentiellement des tartrates neutres à bases différentes.

Tartrate neutre de potasse = $C^8H^4O^{10}$, 2 KO.

Ce sel se prépare en donnant un équiv: de potasse au bi-tartrate. Dans ce dernier dont la formule est $C^8H^4O^{10}$ HO, KO on remplace un équiv: d'eau par un équiv: de potasse. Ce sel offre peu d'importance.

Bi-tartrate de potasse. Ce sel se pp. dans les tonneaux dans lesquels on recueille le vin; il est alors coloré en rouge; les vins fins en laissent très-peu déposer, c'est le contraire pour les mauvais vins.

Pour l'extraire, on le dissout dans l'eau bouillante et on le fait cristalliser à plusieurs reprises pour l'obtenir blanc.

Il cristallise en prismes obliques à bases rhomboïdales; ces cristaux craquent sous la dent; il a une réaction acide avec le tournesol;

Il est peu soluble dans l'eau, il se dissout dans 181 p. d'eau froide; insoluble dans l'alcool: c'est un moyen de le pp. de ses dissolutions. Chauffé, il répand une odeur de caramel; si on le calcine dans un creuset, il se décompose et l'on obtient le flux noir qui est un mélange de carbonate de potasse et de charbon. Si on brûle un mélange de bi-tartrate de potasse avec deux parties de nitre, ce dernier sel cède son oxigène, se transforme en potasse, et on obtient alors pour produit le flux ~~b~~blanc qui ne contient que du carbonate de potasse.

Le flux noir traité par l'eau donne du carbonate de potasse pur, car, l'eau laisse le charbon et dissout seulement le carbonate.

Sel de Seignette ou tartrate de potasse et de soude.

Si l'on fait réagir sur le tartrate de potasse, de la soude carbonatée sur $C^8H^4O^{10}KO,HO$, la soude se met à la place de l'eau, et on obtient $C^8H^4O^{10}KO,NaO$, ou sel de seignette. On l'obtient en faisant bouillir de la soude carbonatée avec la crème de tartre; l'A carbonique se dégage et la soude entre en combinaison.

~~Si l'on fait réagir sur le tartrate de potasse, de la soude carbonatée, sur $C^8H^4O^{10}KO,HO$, la soude se met à la place de l'eau et on obtient $C^8H^4O^{10}KO,NaO$ ou sel de seignette.~~

Si l'on fait réagir de l'A borique en dissolution sur ce sel, cet acide se combine et on obtient une espèce d'Emétique $= C^8H^4O^{10}KO,BO^3$

Si l'on fait agir de l'alumine, on aura l'émétique d'alumine.

$C^8H^4O^{10}KO,Al^2O^3$ | $C^8H^4O^{10}KO,Fe^2O^3$ le fer | $C^8H^4O^{10}KO\,Sb^2O^3$ l'antimoine.

L'Emétique $= C^8H^4O^{10}KO,Sb^2O^3,HO$ contient un équiv: d'eau.

Emétique $C^8H^4O^{10}KO,Sb^2O^3,HO$.

Tous les corps qui contiennent de l'oxide d'antimoine peuvent servir à sa préparation; on emploie ordinairement l'oxide d'antimoine pur, le sulfure d'ant: l'oxido-chlorure et le verre d'ant: . on fait digérer ces sels avec du bi-tartrate de potasse. Par le refroidissement l'émétique se dépose; on traite les eaux mères par de la craie et par la filtration et l'évaporation, on obtient encore de nouveaux cristaux.

Propriétés. Ce sel cristallise en octaèdres à bases rhomboïdales; ces cristaux sont transparens d'abord, puis ils deviennent bientôt opaques. Saveur métallique et styptique; il est vomitif à petite dose et vénéneux; il présente une réaction acide au tournesol. Traité par des acides concentrés, il est décomposé, précipitation de sous-sel d'antimoi: Par l'hydrogène sulfuré, il se colore en jaune et donne bientôt un pp. jaune de sulfure d'antimoine correspondant à l'oxide d'antimoine.

41. Action de la chaleur. Chauffé dans un creuset, l'acide tartique est détruit; alors le potassium et l'antimoine sont réduits sous l'influence du charbon produit par l'A tartrique, et quand on ouvre le creuset dans le quel la calcination s'est opérée, il faut prendre bien des précautions; car, le potassium et l'antimoine absorbant instantanément l'oxigène de l'air, il en résulte une détonation qui présente du danger: aussi doit-on opérer avec précaution. Quand on calcine l'émétique ou l'un des émétiques contenus dans la colonne et qu'on porte à la température de 100° il perd d'abord 1 équiv: d'eau; si l'on chauffe à 200° il perd encore 2 équiv: d'eau et on obtient un sel dont la formule = $C^8H^2O^8, KO\, Sb^2O^3$. On voit donc que l'émétique calciné à 200° diffère de celui calciné à 100° par 2 équiv: d'eau.

9e Leçon - 6 avril.

Action de la chaleur sur l'acide tartrique.

Soumis à l'action de la chaleur cet acide se modifie d'une infinité de manières; on peut voir par le tableau suivant la marche de ces modifications par la distillation de cet acide.

$C^8H^4O^{10}, H^2O^2$ = acide tartrique.
$C^8H^4O^{10}\ 1\frac{1}{2}HO$ = a.. tartralique.
$C^8H^4O^{10}\ HO$ = a.. tartrélique.
$C^8H^4O^{10}$ " = a.. tartrilique anhydre.
$C^6H^4O^6$ " = a. Pyrotartique liquide.
$C^3H^4O^4$ " = a. Pyrotartrique solide.

Si l'on chauffe l'A tartrique cristallisé $C^8H^4O^{10}\,H^2O^2$ après l'avoir pulvérisé et que l'on conduise le feu avec précaution, il entre d'abord en fusion et présente ensuite des modifications qui résultent de la perte de son eau, car cet acide perd des quantités successives de ce liquide. Il perd d'abord 1/4 de son eau et produit ainsi un nouvel acide qui ne contient plus qu'un équiv: 1/2 d'eau = $C^8H^4O^{10}\ 1\frac{1}{2}\ HO$ ou acide tartralique. Cet acide qui ne jouit plus des mêmes propriétés que l'A tartrique est sous forme d'une masse liquide, poisseuse. Il ne peut plus former des tartrates, comme l'A tartrique, car tous les tartralates ne contiennent qu'un équiv 1/2 de base. Mais un caractère distinctif pour reconnaître les tartrates et les tartralates, c'est que le tartrate de chaux est insoluble dans l'eau, tandis que le tartralate de chaux est soluble. En outre les tartralates sont décomposés par l'ébullition, et transformés en tartrates neutres., Si l'on chauffe l'A tartralique à 200° il perd

½ équiv: d'eau et devient acide tartralique = $C^8H^4O^{10}HO$.

Cet acide ne contient plus qu'un équiv: d'eau. Mis en contact avec une base, celle-ci lui enlève un équiv: d'eau, se met à la place et forme des sels qui ne contiennent plus qu'un équiv: de base; ces sels sont différens des tartralates; car le tartralate de chaux est soluble dans l'eau, et le tartrélate de chaux insoluble. Si l'on chauffe encore cet acide, il perd son dernier équiv: d'eau et devient alors de l'A. tartrique anhydre = $C^8H^4O^{10}$; c'est ce dernier acide qui entre seul dans la composition des sels. Cet acide anhydre est insoluble dans l'eau, mais lorsqu'on le laisse en contact avec ce liquide, il reprend de l'eau et repasse par les états intermédiaires de l'A tartrique c-à-d. A. tartrélique, tartralique et A. tartrique hydraté; dans ces divers états la molécule chimique de cet acide n'a donc pas été altérée.

Mais si l'on vient à le chauffer fortement au lieu de le faire avec précaution, la masse est noircie et l'on obtient des produits condensables dans lesquels on rencontre 2 acides pyrogénés qui ne peuvent comme les précédents reproduire l'A tartrique.

Le 1er est l'A pyro-tartrique liquide = $C^6H^4O^6$ - cet acide peut former avec les bases des sels bien définis; si on rapproche la formule de cet acide de celle de l'A tartrique anhydre, $C^8H^4O^{10}$ on voit qu'en retranchant de cet acide 2 équiv: d'a. carbonique, on aura l'a. pyrotartrique liquide. L'acide tartrique perd donc par une température élevée 2 équiv: d'A carbonique. C'est un fait que l'on peut constater en recueillant les gaz.

Acide pyrotartr.? = $C^6H^4O^6$.

Acid. tartr. anhydr. = $C^8H^4O^{10}$
$C^2\ O^4$
$C^6H^4O^6$

Si l'on chauffe convenablement cet A. tartrique, il se forme en second de l'A pyrotartrique solide = $C^5H^4O^4$ qui en se combinant avec les bases forme des sels définis; cet acide diffère de l'A. pyrotartrique liquide, seulement par son état: si l'on compare cette dernière formule à celle de l'A pyrotartrique liquide on voit que si on enlève 1 équiv: d'a carbonique au 1° on aura l'A pyrotartrique solide 2°.

1° $C^6H^4O^6$
2° $C^5H^4O^4$.

On peut donc dire que dans la 1re opération il se perd 1 et 2 équiv: d'eau; dans la 2e, de l'A carbonique.

Ce qu'il y a de remarquable, c'est qu'avec les produits de la 1re opération on peut toujours reproduire l'A tartrique, tandis qu'avec ceux de la 2e on ne peut arriver à ce résultat.

On voit donc dans la formation de ces acides, la loi présentée

par Mr Pelouze dans laquelle il dit qu'avec ces produits pyrogénés on peut remonter facilement à l'acide qui les a produits.

Acide paratartrique $C^4H^2O^5 2HO$.

Cet acide a bien moins d'importance que l'A tartrique avec lequel il a beaucoup d'analogie; on s'attachera ici à en présenter les différences. Il est presque impossible de préparer de l'A tartrique sans obtenir l'autre acide; il fut découvert par un fabricant de Than, de là le nom d'acide thannique qui lui fut donné d'abord et ensuite on l'a désigné sous le nom d'Acide racémique et A paratartrique de sorte que ces trois noms s'appliquent à ce dernier acide.

Il est composé de 4 équiv. de carbone, 2 équiv. d'hydrogène et 5 d'oxigène + 2 éq: d'eau $= C^4H^2O^5, 2HO$. en doublant la composition de cet acide on retombe sur l'A tartrique $C^8H^4O^{10}$; ce corps a la même composition que l'A tartrique, ce qui lui a fait donner le nom d'A paratartrique; il diffère cependant par ses propriétés.

Cet acide dont la molécule est est $C^4H^2O^5$ forme des sels, tandis que la molécule de l'A tartrique est double ce qui établit une grande différence, c'est donc un acide monobasique.

Cependant il arrive quelquefois que l'on obtient des sels doubles quand on fait réagir une base sur cet acide. Mais ces sels doubles sont peu stables. Ces deux acides ont une grande analogie.

Préparation. Cet acide existe dans certains raisins avec l'A tartrique. on l'extrait ordinairement du tartrate de ces ~~produits~~ ce bi-tartrate est un mélange de bi-tartrate de potasse et de para-tartrate de potasse; on le purifie et on le sature par du carbonate de soude. On obtient ainsi un sel double, ou sel de Seignette; l'acide paratartrique qui ne se combine pas pour former un sel double reste dans la liqueur à l'état de paratartrate.

On a ainsi débarrassé cet acide de l'A tartrique; on sature alors la liqueur par un sel de chaux puis on traite par le paratartrate de chaux, résultant par de l'A sulfurique, de la formation du sulfate de chaux que l'on sépare, puis par la filtration et l'évaporation on obtient cet acide cristallisé.

Propriétés. Il cristallise plus facilement que l'A tartrique, en prismes rhomboèdres; il s'effleurit à l'air ce qui n'a pas lieu pour l'A tartrique; il perd ainsi un éq: d'eau. Si on le chauffe avec précaution il présente les mêmes modifications que l'A tartrique.

traité par la potasse, il forme des sels qui ont une grande analogie avec les tartrates : cet acide en dissolution peut être distingué de l'A tartrique ; car si l'on traite l'A para-tartrique par le chlorure de chaux, on obtient un paratartrate ce qui n'a pas lieu pour l'A tartrique quand ce dernier acide est pur.

Les paratartrates diffèrent des tartrates, en ce qu'ils ne sont pas formés avec des bases différentes.

Cet acide forme un émétique qui ne cristallise pas très bien, il donne par la distill: les mêmes produits que l'A tartrique.

Acide citrique. $C^{12}H^5O^{11}$ 3HO.

On rencontre cet acide dans certains sucs de fruits tels que les citrons, le suc de groseilles rouges et vertes, dans les Oranges.

On extrait le suc de ces substances, on le clarifie par fermentation, pour détruire le sucre qu'il contient et on le sature par la craie. On obtient ainsi un pp. de citrate que l'on recueille ; on le lave à plusieurs eaux, puis on le décompose par l'A sulfurique il se forme un sulfate de chaux et l'a citrique reste dans la liqueur ; il faut chauffer légèrement pour faciliter la pp. du citrate de chaux.

Cet acide est employé pour aviver certaines couleurs et précipiter la matière colorante du carthame qui se trouve combinée avec de l'ammoniaque ; pour faire des limonades et en teinture comme un mordant assez énergique.

Constitution = $C^{12}H^5O^{11}+3HO$. C'est un acide tribasique ; il forme des sels neutres à 3 éq: de base ; on a représenté pendant longtemps sa formule par $C^6H^3O^4$, si on multiplie par 2 elle deviendra $C^{12}H^6O^{12}$. Dans ce cas cette formule contenait une éq : d'eau en plus que dans la formule que l'on a adoptée dernièrement. Cette erreur provenait de ce qu'en analysant cet acide on n'avait pas assez desséché les citrates soumis à l'analyse. c'est pourquoi l'on trouvait cette différence avec $C^{12}H^5O^{11}$.

Cet acide étant tribasique forme des sels neutres à 3 équiv: de base = $C^{12}H^5O^{11}$ 3MO. Des citrates 2 équiv: de base et 1 éq: d'eau = $C^{12}H^5O^{11}$, 2MO, HO. Des citrates à 1 éq: de base et 2 éq: d'eau = $C^{12}H^5O^{11}$ MO, 2HO.

Propriétés. Cet acide est solide, cristallise en prismes rhomboïdaux, saveur très agréable : si l'on fait agir de la potasse sur l'A tartrique pp. de bi-tartrate de potasse,

caractère qui distingue ce dernier de l'A. citrique qui ne ne forme point de pp. Cet acide ne pp: pas non plus immédiatement l'eau de chaux, tandis que cette réaction est bien manifeste par l'A. tartrique. –

L'A. citrique se détruit dans certaines circonstances, se couvre de mousse comme le fait l'A tartrique. Si l'on prend une dissolution de cet acide et qu'on la fasse évaporer, il présente 2 états d'hydratation. Desséché à 100° il contient 4 éq: d'eau. et a pour formule $C^{12}H^{8}O^{11}\,4HO$; il a alors une grande stabilité. si on le fait cristalliser à la température ordinaire, il conserve 5 équiv: d'eau = $C^{12}H^{5}O^{11}\,5HO$. si on dessèche ce dernier, on obtient l'A citrique ordinaire à 3 éq: d'eau = $C^{12}H^{5}O^{11}\,3HO$.
On voit donc que cet acide contient des quantités d'eau différentes, selon le degré de chaleur auquel on l'a fait cristalliser.

Action de l'A. sulfurique. Si on chauffe un mélange de ces deux acides, la masse ne se colore pas sensiblement; il se dégage un gaz combustible qui est de l'oxide de carbone CO et de plus il y a formation d'acide acétique.

Si on fait agir de la potasse sur de l'A citrique, ou sur un citrate, l'acide est décomposé en A acétique et en A oxalique. Les citrates sont très-peu ou nullement employés. Cependant il est bon de connaître leur constitution. Lorsqu'on fait agir une base sur l'A. citrique, on obtient trois espèces de citrates, (à 1 éq: de base et 2 éq: d'eau) à (2 éq: base et 1 éq: eau). à (3 éq: base).

Distillation de cet acide. En réunissant l'eau = $C^{12}H^{8}O^{14}$.

Chauffé à 180°: $C^{12}H^{8}O^{14} = \underbrace{C^{12}H^{6}O^{12}}_{\text{Acide aconitique}} + H^{2}O^{2}$. à 200° $C^{12}H^{6}O^{12} = \underbrace{C^{8}H^{3}O^{4}}_{\text{Acide itaconique}} + \underbrace{C^{5}H^{3}O^{4}}_{\text{A. citraconique}} + C^{2}O^{4}$.

Si on soumet à la distillation cet acide cristallisé $C^{12}H^{8}O^{14}$ à 180° il perd 2 équiv: d'eau, et forme ainsi un nouvel acide $C^{12}H^{6}O^{12}$ = acide aconitique qui se rencontre dans l'organisation végétale, dans l'Aconitum Napellus, avec la formule de cet acide, on peut remonter facilement à la composition de l'A citrique, en donnant 2 éq: d'eau à l'A. Aconitique, en prenant la molécule de cet acide $C^{4}H^{2}O^{4}$ et x par 3 on comprend également bien la réaction. Si l'on chauffe maintenant l'A aconitique à 200° il est décomposé et il en résulte 2 nouveaux acides, plus de l'A. carbonique qui se dégage. et on a

$C^5H^3O^4$ — $C^5H^3O^4$ + C^2H^4.
A. itaconique — A. citraconique
ce sont des acides isomériques.



2e Cahier.





Suite du cours de Mr Frémy.

10e Leçon.

Acide Malique $C^8H^4O^8+2HO$.

Cet acide est très-répandu dans l'organisation végétale, par ex: dans le suc de Sempervivum tectorum, dans les pommes, les poires, etc. C'est Schéele le 1er qui l'a extrait tout-à-fait pur. On le trouve encore dans presque toutes les feuilles; il existe à l'état de malate de chaux dans les feuilles de tabac dans la préparation du quel il joue un grand rôle. composition $= C^8H^4O^8+2HO$ La formule qu'on trouve ordinairement dans les livres est moitié de la précédente $= (C^4H^2O^4, HO)$, dans ce cas cet acide était considéré comme monobasique.

Cet acide forme avec les bases tantôt des sels acides $= C^8H^4O^8\,MO$, et des sels neutres avec excès de bases $= C^8H^4O^8\,2MO$. On le prépare ordinairement avec du jus de pommes, que l'on sature par l'acétate de plomb. Il se forme du malate de plomb qui cristallise. On décompose ce sel par l'hydrogène sulfuré; il noircit et il en résulte un sulfure de plomb et de l'A malique qui reste en dissolution.

Propriétés. Il cristallise difficilement cependant quand le sel de plomb employé à sa prép. est bien pur, on l'obtient cristallisé. Ordinairement il est à l'état sirupeux. Il a une saveur agréable acidule; soluble dans l'eau; si on le fait bouillir avec de l'A azotique, il se transforme en A oxalique et en A acétique.

Constitution des malates, l'A malique en agissant sur les bases forme des malates avec 2 éq: de base. Les malates alcalins n'offrent pas d'intérêt à l'exception du malate d'ammoniaque.

Le Malate de chaux est un sel que l'on obtient en saturant de l'A malique par du carbonate de chaux; l'A carbonique est éliminé et l'on obtient une liqueur claire qui est du bi-malate de chaux, composé de 1 éq: d'A malique, 1 éq: de chaux, 1 éq: d'eau $= (C^8H^4O^8, CaO, HO)$.

Ce sel soumis à l'action de la chaleur se décompose, si on le fait bouillir avec de l'eau, il se transforme en $(C^4H^2O^4\,HO$ et $C^4H^2O^4\,CaO)$ malate neutre.

Les feuilles contiennent presque toujours du malate acide de chaux; car les acides qu'elles contiennent sont presque toujours saturés par cette base.

Si l'on examine par ex: la feuille du tabac, on trouve qu'elle contient une grande quantité de malate de chaux: Lorsqu'on fait fermenter ces feuilles, tout le malate est transformé en carbonate de chaux: il est probable que c'est le genre d'altération qu'éprouve

malate.

En traitant l'A malique par un sel de plomb on obtient un malate de plomb, qui exposé à la lumière forme un pp. lamelleux.

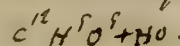
le malate de chaux dans l'organisation végétale. Lorsque ces substances sont décomposées et qu'il peut fournir de nouveau de la chaux aux autres plantes pour former du malate de chaux.

L'action de la chaleur sur l'A malique a été étudiée par M. Pelouze. cet habile chimiste a reconnu que quand on soumet cet acide $C^8H^4O^8 2HO$ à la distillation, il perd d'abord 2 éq: d'eau; puis 2 autres, et se transforme en un nouvel acide = $C^8H^2O^6$ ou A maléique.

Ce nouvel acide se combine à 2 éq: d'eau et forme l'A maléique cristallisé, à 2 éq: d'eau, qui est bi-basique. Il jouit de la propriété de former des malates à 1 éq: base, 1 éq: acide, 1 éq: d'eau et des malates avec 2 éq: bases, et 1 éq: d'acide.

Distillé avec précautions et maintenu à la température 120° ou 140°, il éprouve des transformations différentes; il perd la même quantité d'eau et devient $C^8H^2O^6$ nouvel acide qui n'est plus de l'a. maléique mais un A. auquel on a donné le nom d'a. fumarique. Cet A. se rencontre dans la fumeterre, dans le lichen d'Islande. L'acide maléique est bi-basique et ce dernier est monobasique ce qui le distingue du premier. Sa molécule doit être représentée par C^4HO^3.

Acide Lactique $C^{12}H^5O^5+HO$.



Acide Lactique.

Cet acide existe tout dans l'organisation animale ou végétale; il existe isolé ou combiné dans presque tous les liquides organiques, provenant des animaux, ex: lait, l'urine. On le produit en laissant exposé à l'air le suc de betterave, l'orge germé.

C'est du lait qu'on l'extrait ordinairement. -

voyons avant ce que l'on entend par fermentation lactique.

Cette fermentation a pour objet de donner naissance à l'acide qui lui a donné son nom. On le produit toutes les fois que l'on met un ferment en présence d'une substance susceptible de se transformer en A lactique.

Les corps qui sont les meilleurs pour arriver à ce résultat sont les corps neutres, représentés dans leur composition par du carbone et de l'eau, par ex: le ligneux, le sucre, la gomme, le sucre de lait. Cet acide qui résulte de l'action d'un ferment sur ces corps est semblable à eux dans sa composition et peut être représenté par du carbone et de l'eau.

Il est bon de prendre pour ferment une substance particulière, une matière animale qui se décompose facilement, telle que l'albumine, fibrine, albumine végétale. toutes ces substances azotées ~~donnent~~ de nature animale ou végétale peuvent servir de ferment lactique ; mais il faut qu'elles aient eu le contact de l'air pour être passées à l'état de ferment.

Production de l'A lactique dans le lait.

Le lait frais présente une réaction acide et quelquefois alcaline ; mais lorsqu'on le laisse exposé à l'air, il en absorbe l'oxigène et après 2 ou 3 jours il devient très acide. Il s'est opéré un changement très-sensible. Le lait est devenu grumeleux, il s'est formé du fromage, cette matière entraîne la la matière grasse et il reste un liquide composé désigné sous le nom de petit-lait ; ce liquide contient beaucoup d'A. lactique.

Le ferment qui transforme le ~~lait~~ sucre de lait contenu dans le lait est une substance de nature albumineuse ou caséeuse. Ce caséum absorbe l'oxigène de l'air et se modifie en ferment lactique. Ainsi modifié, le caséum agit sur le sucre de lait et le transforme en A lactique : à un certain moment cette réaction s'arrête ; cela tient à ce que le caséum étant soluble pouvait opérer la transformation du sucre de lait en A lactique, et que, quand il a perdu sa solubilité il ne le peut plus ; car à mesure que l'A lactique se forme il ppe. le caséum, de sorte qu'il reste dans la liqueur une grande quantité de sucre de lait indécomposé ; on voit donc que si l'on parvient à rendre au caséum sa solubilité, il déterminera la formation d'une nouvelle quantité d'A lactique.

La liqueur que l'on a ainsi obtenue est filtrée puis on la traite par un sel ; on obtient un lactate d'où on extrait l'acide. La liqueur contient toujours un excès de sucre de lait. alors pour ne perdre aucune partie d'A lactique on la traite de la manière suivante.

On ajoute dans le lait coagulé un peu de carbonate de soude ; quelques minutes suffisent pour que le carbonate sature l'A lactique. Alors le caséum redevient soluble et détermine la formation d'une nouvelle quantité d'A lactique. Ce nouvel acide agit sur le caséum et le rend insoluble

on ajoute encore du carbonate de soude pour le saturer.
C'est un moyen de conserver le lait qui est mis en usage par les laitiers.

Formation de l'A lactique dans d'autres circonstances.

On retrouve cet acide dans les liqueurs contenues dans l'estomac. il est alors produit par les substances neutres que mange l'animal et par une substance qui dans ce cas joue le rôle de ferment: C'est la membrane du tissu de l'estomac. Il peut aussi se trouver d'autres substances animales qui jouent le role de ferment.

Production de l'A lactique dans l'organisation végétale.

Si par ex: on prend du suc de betterave et qu'on le laisse exposé à l'air, au lieu d'obtenir alors du sucre, on ne peut plus en extraire que du sucre altéré, et un A qui est l'A lactique; le suc de betterave contient du sucre et de l'albumine végétale; c'est cette albumine qui en absorbant l'oxigène de l'air se transforme en ferment et agit sur le sucre pour former cet A lactique.

Propriétés de l'acide lactique $= C^{12}H^{10}O^{10} + HO$. C'est un acide monobasique. Il est à l'état syrupeux, coloré en jaune, incristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther; il a une saveur agréable acidule; versé dans du lait chaud, il le coagule à l'instant; il peut dissoudre des sels organiques tels que le phosphate de chaux; car il est certain qu'il contient toujours ce sel en dissolution.

Distillation. Si on le chauffe, il perd d'abord son ég: d'eau de constitution et on obtient $C^{12}H^{10}O^{10}$ qui est de l'A. lactique anhydre. On ne peut considérer ce produit comme un acide, car il n'agit pas comme les acides et ne réagit pas immédiatement sur les bases; mis en contact avec l'eau il s'en empare et devient A lactique ordinaire.

12e Leçon.

Pectine. La pectine est une substance que l'on trouve dans presque toutes les parties de l'organisation végétale, dans le ligneux les feuilles, les pommes, les poires; mais dans toutes ces substances la pectine ne se trouve pas à l'état isolé; elle y est probablement à l'état de pectate de chaux.

Si l'on prend un fruit, on voit qu'il est composé de cellules formées par une matière membraneuse, qui contiennent une matière acide; c'est la pectine qui tient ces cellules réunies ensemble; elle est à l'état de combinaison avec la chaux et forme un pectinate de chaux.

Si l'on traite une pomme par de l'eau froide, l'eau contient à peine du pectinate de chaux et par conséquent à peine de pectine; mais si après ce traitement, on verse dans les eaux de lavage de l'A sulfurique, azotique, chlorhydrique ou oxalique étendus et qu'on fasse bouillir, après 1 ou 2 minutes la matière change, se gonfle, devient mucilagineuse; c'est alors de la pectine.

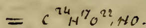
Dans cette réaction, les acides que l'on a mis en contact avec le pectinate de chaux, lui enlèvent la chaux et mettent en liberté la pectine qui devient soluble. Mais si, au lieu d'aj un acide on prend des fruits verts, c-à-d. acides et qu'on les fasse bouillir, les cellules se dilatent par l'ébullition, se crèvent et laissent couler un liquide acide qui agit sur le pectinate de chaux de la même manière que les acides et met la pectine en liberté. C'est cette réaction qui se produit dans la fabrication des gelées végétales. Pour obtenir cette transformation, on peut se contenter de couper un fruit par morceaux, de le faire bouillir, puis de passer la liqueur qui contient la pectine.

Cette substance est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool; alors pour l'isoler, on se sert de cette propriété qu'a l'alcool de la pp. de ses dissolutions; on en ajoute dans les liqueurs qui contiennent cette substance et elle est pp. sous forme de gelée. on la lave sur un filtre avec l'alcool.

Propriétés. Cet acide est faible, incristallisable dans l'eau; si on évapore une liqueur contenant cet acide elle prend une apparence gommeuse. La pectine donne à l'analyse les matières suivantes:

Pectine $C^{24}H^{17}O^{22}HO$.

24 éq: carbone. La formule est égale à



17 éq: d'hydrogène

22 éq: d'oxigène

1 éq: d'eau

$= C^{24}H^{17}O^{22}, HO$.

Lorsqu'on traite cet acide par l'acétate neutre de plomb, il ne se forme pas de pp. Mais si on emploie un acétate basique, par ex: l'acétate de chaux, on obtient un pectinate de chaux qui se pp.

Modifications que cet acide éprouve sous l'influence des ferments et des alcalis.

Si on met la pectine en contact avec la potasse, il se forme un pectate de potasse; mais si on met la potasse en excès, il se passe un phénomène remarquable: la pectine est décomposée sous l'influence de cet agent; elle se combine av: 2 éq: base, et forme un nouveau sel qui est un pectate et qui a pour formule $C^{24}H^{17}O^{22} 2MO$, l'acide nouveau qui forme ce sel est désigné sous le nom d'A pectique.

Lorsqu'on traite une liqueur qui tient en dissolution un pectate par un acide, la base est saturée ~~par~~ cet acide plus fort que l'A pectique, et l'A pectique en vertu de son insolubilité se pp. C'est le moyen que l'on emploie pour l'obtenir.

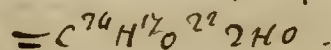
On traite par l'A chlorhydrique les liqueurs contenant les pectates, on obtient un pp. gélatineux, on le jette sur un filtre on le lave et on obtient de cette matière l'A pectique pur.

L'A pectique et la Pectine ont la même composition, mais ils diffèrent par la quantité de base qu'ils prennent; ~~car~~ l'A pectique ~~se~~ prend toujours 2 équiv:

Action d'un ferment sur la pectine.

Si l'on met la pectine en contact avec le ferment que l'on trouve dans les pommes par ex: on voit la pectine perdre peu-à-peu sa solubilité, et au bout d'un certain temps, elle se prend en une gelée transparente; ce n'est plus alors de la pectine car elle a été transformée en A pectique. Pour expliquer ce fait, il faut admettre que la pectine sous l'influence du ferment a absorbé un équiv: d'eau et s'est transformée en une matière gélatineuse ou A pectique

A. pectique $C^{24}H^{17}O^{22} 2HO$.



$= C^{24}H^{17}O^{22} 2HO$.

Si on prend un fruit et qu'on le fasse bouillir, on obtient un suc qui se transforme en gelée. ce fait est facile à expliquer:

En effet la pomme contient de la pectine + du ferment qui transforme la pectine en A. pectique : mais pour que l'opération réussisse bien, il ne faut pas faire bouillir les fruits pendant trop long-temps; parce que la chaleur en agissant sur le ferment le coagulerait: alors il ne pourrait plus agir sur la pectine et on n'aurait pas de gelée.

Préparation de l'A. pectique. procédé de Mr Braconot.

On prend des racines de carottes, on les lave, puis on les réduit en pulpe. on la lave parce qu'elle contient ~~le~~ pectinate de chaux. On entraine en même temps du sucre et d'autres matières qui gêneraient dans l'extraction de cet acide:

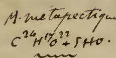
Alors on fait bouillir cette pulpe avec du carbonate de soude, qui réagit sur la pulpe contenant le pectinate de chaux. il forme pour un instant du pectinate de soude. si on traite cette liqueur par un acide on obtient une combinaison de soude et l'A pectique pp. sous forme de gelée.

Mr Braconot conseille d'opérer la décomposition du sel de soude par double décomposition; pour y arriver, il traite le pectate de soude par du chlorure de calcium; le sel obtenu est assez dense et se laisse bien laver quand le chlorure employé est bien pur. On met ce pectate de chaux en contact avec un acide et on obtient l'A pectique pur.

Il est un peu plus énergique que la pectine, assez sensible au papier tournesol, insoluble dans l'eau; traité par un excès de potasse, il se transforme en A oxalique et en A. acétique; avec l'A azotique il forme de l'A mucique.

Lorsqu'on fait agir un alcali soluble sur cet acide, il se forme une dissolution de pectate; ces pectates solubles perdent leur solubilité sous l'influence des matières organiques; les sels inorganiques produisent aussi cet effet. tous les pectates métalliques sont insolubles.

Si on prend de l'A pectique, qu'on le fasse bouillir pendant 1 heure avec un excès d'alcali il perd son insolubilité et se transforme en un acide très énergique qui, au lieu de n'avoir que 2 équiv. d'eau en a 5; il prend le nom d'A. Métapectique.



On voit donc qu'avec un corps neutre on peut produire un acide énergique en lui donnant de l'eau. Cet acide est insoluble dans l'eau.

Acides provenant des décompositions des matières végétales.

Les acides désignés sous le nom d'acides noirs sont incristallisables et ne forment pas de sels définis.

Ces acides existent dans le terreau, les engrais, etc. ils se produisent lorsqu'on prend des matières neutres, telles que la gomme, le sucre et qu'on fait bouillir ces substances avec des acides étendus; le sucre se colore et laisse déposer une matière noire insoluble; cette matière est un acide qu'on appelle ulmine ou Acide ulmique.

On a essayé d'analyser ces acides et on a reconnu que dans certains cas on peut remonter des produits que l'on obtient par l'analyse, à la composition du corps qui les a produits; alors on peut admettre dans ce cas que l'A. est formé par une hydratation ou par une deshydratation; mais le plus souvent on ne peut arriver à ce résultat. Dans quelques cas, lorsque l'on analyse ces corps, il se dégage de l'A carbonique et il se forme de l'A formique. C'est alors un signe certain que ces acides contiennent un excès d'oxigène.

On peut les obtenir par 2 procédés.

La tourbe contient des matières végétales; lorsqu'après un certain temps la décomposition de ces matières est complette, si on traite cette tourbe par un alcali, on obtient des acides noirs. On peut en extraire 2, l'un formé de carbone et d'eau, l'autre contient un excès d'hydrogène.

La suie traitée par la potasse donne une ~~dissolution~~ noire; si on traite cette dissolution par un acide, il sature la base et il se forme un pp. coloré qui est un acide noir.

Si on décompose une matière neutre par la potasse concentrée dans un creuset d'argent, on obtient une substance colorée semblable à du charbon; c'est encore un acide noir combiné à un alcali.

Certains arbres dans l'état de maladie laissent couler un liquide noir qui contient de l'ulmate de potasse; les feuilles de tabac exposées à 25° pendant long-temps présentent des faits assez remarquables; on voit la matière verte disparaître et il résulte une substance noire. C'est la substance qui colore le tabac et c'est encore un acide noir.

Dans la décomposition des matières végétales, en même temps qu'il se produit de l'A ulmique, il se forme une substance neutre qui est l'ulmine - elle diffère de l'A ulmique par la quantité d'eau.

Propriétés de ces acides. Ils sont solides ou liquides, insolubles dans l'eau, quelquefois ils se dissolvent bien dans l'alcool; on peut les comparer à des espèces de résines; si on évapore une dissolution de ces acides, on n'obtient point de cristaux. si on les traite par des alcalis, on obtient une dissolution colorée; traités par un excès d'acide, on obtient un pp. et la liqueur perd presque sa coloration. Ce dernier fait prouve d'une manière certaine l'insolubilité de ces acides.

13e Leçon.

Alcalis liquides et volatils.

Aniline $C^{12}H^{7}Az$ s'obtient par distillation des matières azotées.

Nicotine $C^{10}H^{8}Az$ .... du tabac

Conine $C^{10}H^{8}Az$ de la ciguë

Quinoléine $C^{38}H^{20}Az^{2}$ des alcalis par potasse.

Leukol. $C^{18}H^{8}Az$.

Alcalis dérivés de l'essence de moutarde.

Thiosinammine. $C^{8}H^{8}Az^{2}S^{2}$ — essence de moutarde.

Sinammine. $C^{4}H^{3}Az$

Sinapoline $C^{14}H^{12}Az^{2}O^{2}$

Alcalis des quinquinas.

Quinine $C^{8}H^{8}Az^{2}O^{2}$

Cinchonine $C^{20}H^{12}AzO$ Cinchonatine $C^{46}H^{24}AzO^{8}$.

Aricine $C^{20}H^{12}AzO^{3}$

Quinovine — — — — — — — —

Alcalis des papavéracées.

Morphine $C^{35}H^{20}AzO^{6}$

Codeine $C^{35}H^{2}AzO^{5}$

Narcotine $C^{40}H^{20}AzO^{12}$- $C^{48}H^{24}AzO^{15}$.

Thébaine $C^{35}H^{14}AzO^{3}$

Pseudomorphine. $C^{37}H^{18}AzO^{14}$.

Narcéine $C^{28}H^{20}AzO^{12}$ $C^{38}H^{24}AzO^{18}$.

Chélidonine. $C^{40}H^{20}Az^{3}O^{6}$.

Alcalis des solanées et des strychnos.

Atropine	Solanine	Serpine
$C^{34} H^{23} Az O^{6}$	$C^{48} H^{68} Az O^{28}$	
Brucine,	Strychnine	Sabadiline
$C^{44} H^{25} Az^{2} O^{7}$	$C^{44} H^{23} Az^{2} O^{4}$	$C^{40} H^{25} Az O^{5}$
$C^{42} H^{22} Az^{2} O^{4}$		
Vératrine	Delphine	Staphisaine
$C^{34} H^{22} Az O^{6}$	$C^{27} H^{19} Az O^{2}$	$C^{32} H^{23} Az O^{2}$
Ménispermine	émétine	Corydaline
$C^{18} H^{12} Az O^{2}$	$C^{37} H^{29} Az O^{10}$	$C^{34} H^{22} Az O^{10}$
Berberine	Pipérine	Cayéine
$C^{42} H^{26} Az O^{16}$	$C^{34} H^{19} Az O^{6}$	$C^{24} H^{13} Az O$.
		Théobromine
		$C^{8} H^{5} Az^{2} O^{2}$

Nouvelles bases organiques.

La découverte des bases organiques est toute récente ; pendant long-temps on avait cru qu'on ne pouvait retirer des végétaux que des corps neutres et acides ; cependant Mr Derosne avait découvert un sel qui avait déjà fait un peu disparaître cette opinion ; mais ce sont MMrs Sertuerner et Séguin, qui, les premiers, retirèrent de l'~~opium~~ une matière cristalline, que ces chimistes ne regardèrent point comme une base organique ; ils pensaient qu'elle devait ses propriétés alcalines à l'ammoniaque qui avait servi à sa pption ; c'est en 1817 que Mr Sertuerner démontra d'une manière positive que cette substance était une véritable base.

Cette découverte est des plus intéressantes parce que ces bases sont très employées dans les arts et dans la médecine.

Avant qu'elles fussent bien définies il était facile de les falsifier dans le commerce.

C'est à MMrs Robiquet, Pelletier et Caventou que l'on doit la découverte de la plus grande partie de ces bases.

Examen général de quelques propriétés de ces bases.

Les propriétés des bases organiques ne sont pas parfaitement connues, nous allons indiquer les principales ; On peut retirer de l'organisation végétale des substances qui agissent comme les bases, ces substances mises en contact avec quelques matières colorantes telle que le sirop de violettes,

lui fait perdre sa couleur; mais il faut pour cela employer une assez forte proportion de base alors la couleur passe au vert.

Si on traite ces bases par un A. par ex: la morphine par l'A chlorhydrique, on obtient un sel, l'hydrochlorate de morphine; les propriétés de l'acide dans ces sels sont neutralisées par la base; ils cristallisent facilement; Si on prend un sel formé par un acide et une base organique, on peut en extraire la base en décomposant ce sel par une base plus énergique; alors la base est pp.. par ex: si on prend du sulfate de quinine, si on met une dissolution de ce sel en contact avec la chaux, il se forme un pp. blanc et la quinine est pp.

On peut encore décomposer un sel organique par une pile, l'Acide se rend au pôle positif et la base au pôle négatif.

Examen des propriétés physiques des bases. Les bases organiques sont ordinairement solides, quelquefois bien cristallisées; on peut aussi obtenir des bases liquides; ainsi lorsqu'on distille le tabac, on obtient une liqueur qui est une véritable base, c'est la nicotine. D'autres bases sont encore liquides. ainsi lorsque l'on distille des matières azotées, on obtient un produit que l'on appelle huile de Dippel, cette huile contient des bases: Ordinairement elles ne sont pas volatiles; cependant on en trouve quelques unes qui paraissent avoir cette propriété; ainsi lorsqu'on soumet la cinchonine à la distillation elle paraît être volatile. Lorsqu'elles sont solides elles n'ont pas d'odeur, mais lorsqu'elles sont liquides elles en ont.

En général elles sont très peu solubles dans l'eau: les meilleurs dissolvans de ces bases sont tantôt l'alcool tantôt l'éther: quelquefois elles sont amorphes, dans d'autres cas elles cristallisent fort bien. Elles ont une saveur amère désagréable, très sensible dans les sels solubles. Quelquefois elles sont excessivement vénéneuses. Si on fait réagir sur elles certains métalloïdes ex: chlore, iode, brôme, les bases sont souvent altérées, mais jusqu'à ce jour on n'a pas encore bien examiné et déterminé les produits de ces réactions.

Action de la chaleur. Lorsqu'on les chauffe elles entrent souvent en fusion et on obtient un produit qui a l'apparence de résine; si on chauffe davantage, la base se charbonne se décompose et on obtient toujours des produits ammoniacaux; ce qui prouve d'une manière certaine que ces bases contiennent toujours de l'azote;

l'action d'une température modérée n'a pas encore été étudiée.

Si on chauffe une base organique avec un alcali, tel que la potasse, ce corps détermine la formation d'une base volatile et liquide qu'on désigne sous le nom de quinoléine

Les sels que forment ces bases.

Presque tous les acides sont susceptibles de se combiner avec ces bases. cependant l'urée semble faire exception, cette base ne se combine pas avec l'a. lactique. Les sels solubles sont les sulfates, les nitrates, hydrochlorates, les acétates de ces bases organiques.

Certains acides tels que l'A tartrique, oxalique et les A. de la noix de galle forment avec les bases organiques des ppés. Dans le sulfate de quinine ces acides forment un pp. blanc presque insoluble dans l'eau froide. Aussi faut-il avoir soin de ne pas employer de substances astreingentes avec les dissolutions de ces sels.

Si l'on met des dissolutions concentrées de sels organiques en contact avec du bi-chlorure de platine, il se forme un pp. insoluble dans l'eau; on se sert souvent du sel double, résultant de cette combinaison pour analyser les bases et arriver d'une manière sûre à leur composition. Cette réaction se rapproche beaucoup de celle qui a lieu lorsqu'on pp. des sels ammoniacaux, par le bi-chlorure de platine, afin de doser plus facilement la quantité d'ammoniaque.

Généralités sur la composition des bases organiques.

Toutes les bases organiques contiennent de l'azote; souvent elles ne contiennent pas d'oxigène; on a reconnu que ces dernières sont tirées de corps qui ont une grande analogie dans leur composition avec l'ammoniaque, c'-à-d. qui contiennent de l'hydrogène et de l'azote et point d'oxigène.

Leukol, la Nicotine qui ne contiennent pas non plus d'oxigène sont volatiles.

Enfin lorsqu'on distille certaines bases avec de la potasse, on produit de la quinoléine, base volatile qui ne contient point d'oxigène. Car il faut se rappeler que les bases volatiles contiennent toujours de l'oxigène et les autres toujours de l'azote.

On a cru pendant long-temps que les bases organiques ne contenaient qu'un seul ég: d'azote mais l'expérience a prouvé le contraire.

Pour expliquer la présence de l'azote dans ces bases, plusieurs chimistes ont admis que ce gaz s'y trouve à l'état d'ammoniaque et qu'en traitant ces bases par la potasse et qu'en traitant ces bases par la potasse il y aurait un dégagement d'ammoniaque et production d'azote; mais ce fait n'a pas lieu.

On pourrait comparer et pour ainsi dire rapprocher ces bases des substances dans lesquelles on trouve de l'amide; mais ceci n'est qu'une simple hypothèse.

Doit-on les comparer à la potasse, à la soude, à la chaux? il faudrait pour cela isoler un radical dans ces bases, comme on l'a fait pour la potasse, la soude et les autres bases inorganiques, dont on extrait de l'oxygène et un métal, ce qui n'a pas lieu ici, car l'on n'en est pas arrivé à ce résultat. Les bases organiques réagissent dans leurs combinaisons, de la même manière que l'ammoniaque; ainsi par ex: on sait que quand $Az\,H^3$ est avec les hydracides ou les oxacides, ils présentent des phénomènes remarquables; si on les met en contact avec de l'A chlorhydrique, il s'y combine et forme un sel défini, l'hydrochlorate d'ammoniaque $= Az\,H^3\,H\,Cl$.

Mais si l'on prend un oxacide, il forme des combinaisons différentes selon que cet acide est anhydre ou étendu; si on le met en contact avec de l'A sulfurique anhydre, il se combine avec cet acide, mais dans ce cas, il ne se forme pas de sulfate; il y a cependant combinaison et on obtient un corps qui a de l'analogie avec les amides: mais pour obtenir avec les oxacides un sel défini il faut leur donner de l'eau.

Plusieurs chimistes représentent la combinaison de l'ammoniaque avec l'A sulfurique $Az\,H^3 + SO^3 + HO$ de la manière suivante $SO^3\,\underline{Az\,H^4}\,O$ dans cette hypothèse, ils considèrent ce gaz comme l'oxide d'ammonium.

On doit donc rapprocher la formation de ces sels de celle des sels ammoniacaux, puisqu'elle a une grande analogie avec la formation de ces sels.

Etat naturel de ces bases.

On peut produire des bases organiques dans plusieurs circonstances; ainsi lorsqu'on distille des matières azotées, on obtient de ces bases; certaines mat. azotées comme l'indigo paraissent aussi leur donner naissance.

On les extrait ordinairement des végétaux où elles ne sont jamais à l'état de liberté. elles sont toujours combinées tantôt avec de l'A malique; dans l'opium avec l'A méconique, dans les quinquinas avec l'a. quinique.

Extraction des bases. procédé général.

Cette extraction est souvent facile lorsque le végétal dont on veut extraire les bases n'en contient qu'une seule ; mais la réussite n'est pas aussi facile quand le végétal en contient plusieurs. Si on veut extraire la morphine par exemple on traite la substance qui contient cette base par ex: par l'a acétique ; on obtient un acétate de morphine qui reste en dissolution dans la liqueur. Si maintenant on traite la liqueur par l'ammoniaque, l'acide sera saturé par cette nouvelle base et la morphine se pp. sous forme d'une masse d'un blanc sale, on lave ce pp. et on le fait cristalliser dans l'alcool ou dans l'éther, on obtient ainsi cette base à l'état de pureté.

Si la substance que l'on traite ne contient qu'une base volatile (et c'est le cas du tabac) on la soumet à la distillation et on obtient cette base liquide qui est la nicotine.

Mais le plus souvent ces bases ne sont pas seules, elles sont mélangées avec d'autres ; alors il faut les séparer et les purifier. c'est le sujet de ce qui va suivre.

Extraction des bases de l'Opium.

Lorsqu'on pratique des incisions dans les capsules de pavots blancs, on obtient un suc laiteux qui s'écoule de ces ouvertures, Ce suc, lorsqu'il est évaporé en consistance solide est désigné sous le nom d'opium. Cette substance contient un grand nombre de bases et surtout de la morphine ; ce sont :

La Morphine
Codéine
Narcotine
paramorphine
Narcéine
Méconine. cette base est un corps neutre non azoté.

Les diverses bases sont ordinairement combinées avec l'acide méconique.

On peut démontrer l'existence de ces bases de plusieurs manières. au moyen de la pile on obtient une base insoluble.

Si on emploie la double décomposition on démontre encore la présence de ces bases dans l'opium ; lorsqu'on traite une dissolution d'opium par l'ammoniaque on obtient un pp. de morphine impure.

On connaît un grand nombre de procédés pour l'extraction de la morphine ; le meilleur est celui de Roberston, modifié par Grégory et Robiquet.

Ce procédé consiste à épuiser l'opium par de l'eau à 38 ou 40°. Les liqueurs ainsi obtenues étant souvent acides, sont traitées par du carbonate de chaux, puis on les évapore lentement en consistance sirupeuse et alors on extrait la morphine et la codéine. Ces deux bases sont combinées avec l'A méconique qui forme avec la chaux un sel peu soluble ; on profite de cette propriété et on traite la liqueur sirupeuse par du chlorure de calcium ; il se forme un pp. blanc de muriate de chaux et en même temps la morphine et la codéine mises à nu forment un hydrochlorate de morphine et de codéine qui restent en dissolution ; on filtre cette liqueur, on la concentre légèrement ; il s'en sépare un mélange d'hydrochlorate de morphine et de codéine, mélangé de muriate de chaux. On filtre la liqueur, on soumet le pp. à la presse et on le purifie par cristallisation ; pour cela on le fait dissoudre dans de l'eau acidulée et on le fait cristalliser à plusieurs reprises. Mais il reste toujours de la matière colorante qui salit les cristaux. Alors on met la dissolution en contact avec du noir animal lavé ; on filtre, on évapore et on obtient ainsi ces sels purifiés ; on les dissout dans l'eau et on pp. par l'ammoniaque ; si on n'en met pas trop, la morphine est pp. et la codéine reste en dissolution.

En faisant dissoudre la morphine dans l'alcool et cristalliser, on obtient de la morphine très-pure.

Propriétés. La morphine est solide, cristallise en prismes rectangulaires, terminés par des biseaux ; se pp. à l'état d'hydrate avec 2 éq. d'eau. Si on soumet cette base à une température convenable, elle perd de l'eau ; exposée à l'air elle ne ~~perd~~ pas son eau de cristallisation. Si on la chauffe dans un tube, elle se fond et forme un liquide résineux. Si on continue de chauffer elle donne naissance à du charbon. Elle est peu soluble dans l'eau, elle a une saveur amère ; elle paraît d'une réaction alcaline. Elle se dissout bien dans l'alcool, il faut

30 parties d'alcool chaud et elle cristallise par le refroidissement. Elle est presque insoluble dans l'éther; elle est soluble dans les alcalis en excès; la chaux réagit de la même manière. Cette base est très vénéneuse et narcotique, elle n'a pas les propriétés de l'opium.

Caractères des sels de morphine et de la morphine.

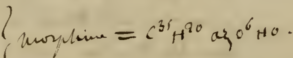
Elle se colore en jaune rougeatre par l'a nitrique; ce caractère n'est pas très bon parceque certaines bases se colorent de la même manière par l'A nitrique.

Par l'A iodique la morphine prend une coloration qui augmente au bout d'un certain temps et on sent l'odeur d'iode, l'A iodique en présence de cette base est réduit, de là production d'iode qui colore la liqueur en brun. Au moyen de cet acide on peut reconnaître un 7 millième de morphine. Les sels de fer ont une action bien prononcée sur la morphine; ainsi avec le perchlorure de fer, il se forme une matière blanche qui se mélange avec le sel de fer et forme une liqueur bleue.

extr. et. Propriétés des sels de morphine; on les obtient directement en traitant la morphine par l'A chlorhydrique, on obtient de la même manière l'acétate, le sulfate; ces sels sont solubles dans l'alcool; l'ether les dissout mal leur saveur est amère, leur action très énergique. Si on les met en contact avec l'A nitrique, iodique et avec les sels de fer, la même réaction a lieu qu'avec la morphine; si on traite par le perchlorure de platine il se forme une combinaison double de chlorure de platine et de sel de morphine.

Détermination de l'éq: des bases organiques.

Par ex: pour déterminer l'équiv: de la morphine, on prend un équiv: d'acide bien déterminé et on sature par la morphine cet acide; on obtient de cette manière une combinaison bien définie. Alors dans ce cas, la quantité de morphine qui se combine avec l'acide est ce que l'on appelle l'équival: de morphine. On trouve que cette base est formée de:



35 équiv: carbone.
20 hydrogène
1 d'azote.
6 oxigène. 1 d'eau

morphine = $C^{35} H^{20} Az O^6 HO$.

14e Leçon -

Codéine $C^{35}H^{20}AzO^{5}$.

La codéine est une base qui se combine facilement avec les A. sulfurique et chlorhydrique. Cette substance a donné à l'analyse $C^{35}H^{20}AzO^{5}$. On voit ainsi qu'il y a un grand rapprochement entre la composition de cette base et celle de la morphine, puisqu'elles ne diffèrent que par la propor. d'oxigène qu'elles contiennent; on peut considérer la morphine comme un oxide de codéine.

On extr. aussi cette base de l'opium, lorsqu'on a concentré et filtré les liqueurs qui proviennent du traitement de l'opium pour extraire la morphine, la liqueur qui reste contient de la codéine. On retrouve dans cette liqueur un hydrochlorate double soluble de codéine et d'ammoniaque; c'est de ce sel double qu'on extrait la codéine; pour parvenir à ce résultat on pp. par la potasse qui décompose les sels ammoniacaux; il se forme un pp. visqueux, gluant, non cristallis; mais bientôt ce pp. se transforme en une masse cristalline. Alors on jette la liqueur sur un filtre, on la traite par de l'alcool ou de l'éther et on obtient la codéine bien cristallisée. Propriétés. La codéine est soluble, elle cristallise en octaèdres et en prismes fins; cette cristallisation a lieu surtout dans l'éther. Les cristaux contiennent toujours 2 équiv. d'eau. Chauffée à 150° elle devient anhydre; si on goûte une dissolution de cette base on lui trouve un goût amer; elle colore le sirop de violettes en vert. Mais ce qui distingue cette base de la morphine, c'est que la codéine est soluble dans l'eau; qu'elle ne se colore pas par l'A. nitrique quand elle est pure; mise en contact avec les sels de fer (le proto-chlorure de fer) elle n'est point colorée comme la morphine.

Traitée par les alcalis concentrés et aqueux tels que la potasse, la soude, elle ne se dissout pas.

On connaît plusieurs sels de codéine qui sont bien cristallisés, dans ces derniers temps, son action sur l'économie animale a été assez bien examinée. On a reconnu que son action était la même que celle de l'opium. Elle produit comme cette substance un sommeil sans fatigue; aussi est-il bien probable qu'on l'emploiera bientôt pour remplacer l'opium.

$C^{40}H^{20}AzO^{12}$ = **Narcotine**. La narcotine est la 1re base organique extraite de l'opium. Cette base était désignée dans le commencement sous le nom de sel de Dérosne. C'est seulement en 1817 qu'on l'a appelée narcotine. On l'a trouvée composée de $C^{40}H^{20}AzO^{12}$.

On l'extrait de la manière suivante; Il est bon de savoir que lorsqu'on a épuisé l'opium par l'eau, le tourteau qui reste contient entre autres principes qui n'ont pas cédé à la dissolution, une assez forte proportion de narcotine.

On fait bouillir ce tourteau dans de l'eau contenant de l'acide acétique qui dissout cette nouvelle base et on obtient ainsi de l'acétate de narcotine. on traite ce sel par de l'ammoniaque et la narcotine est pp.

Il arrive bien souvent que la morphine est mélangée de narcotine, alors on la traite par l'éther qui dissout la narcotine et laisse la morphine intacte. On se sert souvent de ce moyen pour isoler immédiatement cette base de l'opium.

Propriétés. La narcotine cristallise en prismes droits à bases rhombes, elle est sans odeur, elle entre en fusion à 170°. très peu soluble dans l'eau bouillante. Elle n'altère pas les réactifs colorés et ne donne pas de coloration par les sels de fer ni par l'A nitrique; elle se dissout dans l'A-acétique concentré et si on étend d'eau la liqueur, l'acide abandonne la base qui se pp. aussi doit-on avoir la précaution d'employer de l'A acétique concentré dans l'extraction de cette base.

Dans l'opium les bases sont ordinairement combinées avec un acide qui est l'A. méconique.

$C^{14}HO^{11}3HO$. **Acide méconique**. Cet acide présente dans sa distillation des phénomènes d'un haut intérêt; on peut l'obtenir bien cristallisé en le purifiant par plusieurs cristallisations dans l'eau et l'alcool. cet acide retient toujours 3 équiv. d'eau. C'est un A. tribasique qui se combine toujours avec 3 équiv. de base. Il peut être représenté par cette formule $C^{14}HO^{11}3HO$. Séguin le premier avait remarqué que quand on traite l'opium par un sel de fer, on obtient une coloration rouge de sang, qui est due à l'A méconique. Sertuerner avait retiré cet acide par la distillation, et il le considérait comme analogue à celui qui existe dans l'opium; mais Mr Robiquet a démontré que c'était un produit de décomposition.

Lorsqu'on a obtenu un méconate de chaux, si on le traite par la potasse on obtient un méconate de potasse soluble ; on filtre puis on évapore et on fait cristalliser. On traite alors ce sel par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, on filtre, on évapore et on obtient de beaux cristaux d'A méconique qui ressemblent à des paillettes d'a. borique.

Propriétés. Cet A. est blanc, il cristallise en paillettes douces au toucher, sa saveur est astringente et acide ; si on le fait cristalliser dans l'eau, il contient alors 9 équiv: d'eau = $C^{14}HO^{11}3HO$ $6(HO)$.

Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool. Sa propriété caractéristique est celle qu'il exerce sur les sels de fer ; il se colore en rouge de sang, mais sans donner lieu à un pp. il pourrait être comparé au sulfocyanure de potassium par sa réaction sur les sels de fer.

Si on met du méconate de chaux en contact avec des acides, il se transforme en méconate acide, mais les acides ne peuvent lui enlever toute la chaux qu'il contient.

Action de la chaleur. Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'A méconique cristallisé $C^{14}H^4O^{14}$. En réunissant dans cette formule les 3 équiv. d'eau, si la température est très peu élevée, cet acide perd de l'eau et de l'A. carbonique pur. Si de cette formule on retranche 2 équiv: d'eau et 2 équiv: d'A carbonique, on aura un nouveau corps ou Acide coméconique = $C^{12}H^2O^8$ qui diffère de l'a. méconique par de l'eau et de l'A. carbonique.

Acide coméconique à 2 équiv: d'eau. $C^{12}H^4O^{10}$.

Si on prend une dissolution de cet acide et qu'on la fasse bouillir, elle se décompose en perdant de l'A carbonique et de l'eau. ainsi sa préparation offre de grandes difficultés.

Si on verse dans une dissolution d'A méconique, de l'A chlorhydrique il se fait une réaction et une effervescence et il y a production d'A coméconique, acide bi-basique qui contient toujours 2 éq: d'eau.

L'A coméconique à 2 équiv: d'eau $C^{12}H^4O^{10}$ chauffé perd de l'eau et de l'A carbonique et se transforme en un nouveau corps qui est l'acide pyro-méconique $C^{10}H^3O^5$, ce dernier acide qui ne diffère de l'A méconique que par de l'eau et de l'A carbonique est un acide monobasique.

A. pyro-méconique $C^{10}H^3O^5$

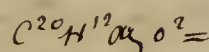
Bases organiques retirées des Quinquinas.

Les propriétés fébrifuges des quinquinas ont fait rechercher le principe actif de ces substances; c'est Gomez médecin espagnol qui le 1er isola une substance dont il ne reconnut pas la nature et qu'il nomma cinchonin; c'est en 1820 que MM.rs Pelletier et Caventou démontrèrent que c'était une substance alcaline à laquelle ils donnèrent le nom de cinchonine; ils découvrirent ensuite la quinine.

On trouve dans le commerce 3 espèces de quinquinas qui diffèrent par leurs propriétés, ce sont le quinquina gris, le jaune et le rouge. Le quinquina gris ne contient que de la cinchonine. Le quinquina jaune est celui que l'on emploie à la préparation de la quinine, parce que c'est lui qui contient cette base en plus forte proportion. Le quinquina rouge contient de la quinine et de la cinchonine; il n'est pas très employé.

C'est du Quina jaune qu'on extrait la quinine.

Il y a quelques années MM.rs Pelletier et Coriol ont découvert dans une écorce qui a bien de l'analogie avec celle du quina, une nouvelle base à laquelle ils ont donné le nom d'aricine.



Quinine. La quinine pure a pour formule $C^{20}H^{12}Az\,O^2$. On l'extrait ordinairement d'un sel de quinine bien cristallisé, quoiqu'on puisse cependant l'extraire de l'écorce de quina, mais de cette manière on l'obtient moins pure. Pour l'obtenir au moyen d'un sel, on se sert ordinairement du sulfate de quinine; on n'a qu'à traiter pour cela une dissolution par de l'ammoniaque, l'acide est saturé par cet alcali et la quinine est pp.

Pendant long-temps on a considéré cette base comme incristallisable mais MM.rs Henry fils et Delondre ont indiqué un moyen pour la faire cristalliser. Il faut pour cela employer un dissolvant tel que l'alcool, on verse alors dans une dissolution de ce sel de l'eau; il se forme un pp. résineux, mais il ne faut pas ajouter trop d'eau. On obtient ainsi la quinine bien cristallisée.

Propriétés. La quinine est blanche. Elle n'offre rien de particulier dans son étude; elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; mise en contact avec le sirop de violettes elle le colore en vert; soumise à la distillation elle ne se volatilise pas. Quand on la chauffe elle entre d'abord en fusion et se décompose ensuite en donnant naissance à des produits ammoniacaux.

Quinoléine.
$C^{38}H^{20}Az^2$.

Mr Guérard en distillant la quinine avec un excès de potasse a obtenu une nouvelle base qui ressemble à une huile et à laquelle il a donné le nom de quinoléine, nom qui rappelle la matière qui l'a produite et sa consistance oléagineuse. Cette base a pour formule $C^{38}H^{20}Az^2$. Cet alcali volatil se combine avec les acides et produit des sels bien définis.

La quinine se combine avec les acides et forme des sels bien cristallisés, dont le plus important est le sulfate de quinine.

Sulfate de quinine.

On connaît 2 sulfates de quinine, un sulfate neutre et un sulfate basique; celui que l'on emploie ordinairement est le sulfate basique. Le meilleur procédé de préparation est le suivant qui a été donné par Mr Henry fils:

On prend du quina jaune concassé, on le fait bouillir avec 10 part. d'eau aiguisée d'acide sulfurique 12 p. ou chlorhydrique 25 p. ce dernier réussit mieux. On épuise ainsi le quina par de l'eau acidulée, puis on filtre et on évapore ces eaux; on les laisse refroidir et on les traite par de la chaux; cette base réagit sur les sels solubles contenus dans ces liqueurs, se combine avec les acides et pp la quinine de la matière résineuse et colorante. On jette le tout sur un filtre et on soumet le pp. à la presse avec précautions; On traite alors cette masse à plusieurs reprises par de l'alcool qui dissout bien la quinine et laisse sur le filtre la chaux, la matière colorante et résineuse; on place les liqueurs alcooliques dans le bain marie d'un alambic et on retire les 3/4 de l'alcool employé; on verse alors dans cette liqueur de l'A sulfurique, de manière à la rendre très légèrement acide, on l'abandonne et le lendemain on trouve une masse cristalline de sulfate de quinine impur; On le purifie en le faisant dissoudre dans l'eau bouillante avec du noir animal et le faisant cristalliser plusieurs fois. Mais il faut avoir la précaution d'employer de l'eau légèrement acidulée, car on a remarqué qu'il cristallise mieux. Alors on le dessèche à l'étuve. ici, il faut encore prendre des précautions; il ne faut pas que l'étuve soit trop chaude, et il faut recouvrir le sulfate, de papier, sans cela il prendrait une teinte jaune.

On peut obtenir à volonté du sulfate neutre ou acide en variant la quantité d'acide.

Falsification. quelque fois le sulfate de quinine est mélangé avec du sulfate de chaux, mais ce sulfate de chaux n'est point du sulfate ordinaire; c'est un sel cristallisé d'une manière particulière en présence de l'A sulfurique en excès. ce sel se reconnait facilement.

On mélange aussi le sulfate de quinine avec l'A. borique. cet acide se reconnait en faisant calciner le mélange.

Quand le sulfate est mélangé à des substances organiques, par ex: avec les acides margarique et stéarique, on traite le mélange par l'eau bouillante; ces acides étant insolubles. On expose alors ce qui reste indissous à l'action de la chaleur et l'odeur fait reconnaître la présence de ces acides organiques.

Le sulfate est souvent mélangé avec du sucre, on reconnait facilement cette substance par l'odeur de caramel qu'il donne par calcination.

$C^{20}H^{12}az\,O$. Cinchonine.

La cinchonine est une base qui peut être regardée comme de la quinine à laquelle on a enlevé 2 éq: d'oxigène. On la prépare en l'extrayant des eaux qui ont servi à la préparation du sulfate de quinine. Alors la liqueur contient encore du sulfate de cinchonine qui est plus soluble que ce sulfate de quinine. On traite ces eaux par l'ammoniaque et on obtient un pp. blanc qui est de la cinchonine; on la fait dissoudre et cristalliser plusieurs fois, on obtient ainsi une base plus belle que la quinine; quelquefois pour obtenir cette base, on traite la quinine par l'éther qui dissout cette base et laisse la cinchonine.

Propriétés. cette base cristallise en prismes quadrilatères; elle est sans odeur, à peine amère, ce qui prouve son peu de solubilité dans l'eau. Elle paraît se volatiliser par la distillation, mais ce fait est encore douteux. La cinchonine brute se dissout dans l'alcool et cristallise; soumise à la distillation avec la potasse elle donne de la quinoléine en forte proportion.

$C^{20}H^{12}az\,O^3$. Aricine. L'Aricine est une base très rare que l'on a extraite de l'écorce d'arica; elle a donné à l'analyse $= C^{20}H^{12}az\,O^3$.

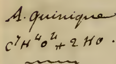
Ces trois bases que nous venons d'examiner peuvent être considérées comme composées d'une espèce de radical et de propᵒⁿˢ d'oxigène différentes.

L'Aricine cristallise; elle est peu soluble dans ~~l'eau~~, soluble dans alcool, fixe; elle donnerait sans doute de la quinoléine par la distillation avec la potasse; mais cette réaction n'a pas encore été examinée. elle produit des sels avec les acides.

15e Leçon.

Les bases des quinquinas sont ordinairement combinées avec un acide qui est l'acide quinique.

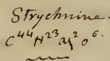
Ainsi lorsqu'on traite les dissolutions acides de quinquina par la chaux, on obtient un pp. et la liqueur contient l'A. quinique qui forme avec la chaux un sel soluble ; on filtre cette liqueur on l'évapore et on obtient du quinate de chaux, sel qu'on trouve dans le commerce ; si on traite ce sel par un acide tel que l'A oxalique, il y a formation d'un oxalate de chaux et l'acide reste dans la liqueur ; on évapore et on obtient des cristaux d'A. quinique $= C^7H^4O^4 + 2HO$; cet acide retient toujours 2 éqs d'eau ; ainsi on peut le considérer comme bi-basique.


A. quinique $C^7H^4O^4 + 2HO$.

Propriétés. Cet acide cristallise en prismes à bases rhombes ; Il est décomposé par la chaleur à la distillation. Certains quinates distillés avec précaution donnent naissance à un produit nouveau qu'on appelle Quinoïde

Bases des Solanées et des Strychnos.

Ces bases sont très nombreuses ; nous allons seulement étudier les principales bases de ces 2 classes.


Strychnine. $C^{44}H^{23}Az^2O^6$.

Strychnine. cette base qui a été découverte en 1818 par MMrs Pelletier et Caventou n'est jamais bien pure. Elle est toujours mélangée avec un peu de Brucine.

Cette substance existe dans plusieurs strychnos, dans la noix vomique, la fève St Ignace, dans le bois de couleuvre. On trouve encore dans le commerce une autre substance qu'on retire de cette famille et qui est employée comme un poison très-actif. C'est l'Upastiteute ~~qui a~~ substance apportée depuis peu en Europe.

La Strychnine est ordinairement combinée à un acide particulier, c'est l'A igasurique. Alors il faut l'extraire de sa combinaison. Le meilleur procédé est le suivant : on pulvérise la noix vomique, on la traite par de l'eau acidulée avec A sulfurique. On obtient ainsi un mélange de sulfate de strychnine et de sulfate de brucine. Alors on pp. par de la chaux ; on lave ce pp. et on le traite par l'alcool qui dissout la strychnine et la brucine ; mais la strychnine étant moins soluble se pp. la 1re tandis que la brucine reste en dissolution.

Les cristaux de strychnine ainsi obtenus ne sont pas blancs. on les purifie en traitant la dissolution par du charbon et faisant cristalliser plusieurs fois

Propriétés = $C^{44} H^{23} Az^2 O^6$ elle cristallise quelquefois très bien en octaèdres ou en prismes à 4 pans, sa saveur est très amère et laisse ensuite une saveur métallique qui caractérise cette base. elle n'est ni fusible, ni volatile, et lorsqu'on la soumet à la distillation, elle donne des sels ammoniacaux; il faut 7000 p. d'eau pour la dissoudre. Elle est presque insoluble dans l'ether, sensiblement soluble dans l'alcool. Elle est très-vénéneuse. Pour étudier son action, on se sert ordinairement des sels de Strychnine qui sont très solubles: ainsi lorsqu'on pique un animal avec un instrument qui a été plongé dans une dissolution d'un sel de Strychnine, après quelques minutes il aura des attaques de tétanos et 10 minutes après, il sera mort.

On l'emploie pour traiter certains cas de paralysie.

Les sels de Strychnine s'obtiennent directement; on fait dissoudre pour cela la Strychnine dans les acides étendus.

Quelques chimistes ont obtenu une combinaison de cette base avec l'A carbonique, qui est carbonate de Strychnine: c'est la 1re base organique qui se combine avec cet acide.

Brucine. $C^{44} H^{25} Az^2 O^7$.

Brucine. La brucine est presque toujours mélangée avec la strychnine; pour la préparer on profite de la différence de solubilité de ces deux bases; on évapore la dissolution qui contient ces 2 bases, on obtient la Strychnine et bientôt après la brucine celle-ci cristallise facilement en prismes droits à bases rhomboïdales; elle est soluble dans 500 p. d'eau bouillante et 800 p. d'eau froide. Lorsqu'on la soumet à l'action de la chaleur elle se décompose sans donner de produits cristallisés. Elle est presque insoluble dans l'éther et très-soluble dans l'alcool et n'est point aussi vénéneuse que la strychnine.

Mise en contact avec l'A azotique, elle prend une couleur rouge très foncée; c'est la seule base qui donne une couleur aussi foncée par cet acide; mais ce qui la caractérise le plus c'est la propriété suivante: si on met du proto-chlorure d'étain dans cette liqueur colorée, elle prend instantanément une teinte violette. Il n'y a pas d'autres bases qui produisent cette dernière coloration. Une dissolution concentrée de Brucine mise en contact avec du brôme donne aussi cette coloration violette.

Substances extraites du café et du Thé.

On extrait depuis peu de temps du café et du thé deux substances qui ont une grande analogie. celle du café est la caféine l'autre est la théine.

Caféine
$C^8H^5Az^2O^2$

Pour extraire la caféine on s'y prend de la manière suivante. On fait une infusion de café; cette liqueur retient de la caféine et des acides; on se débarrasse des acides par l'acétate de plomb et on obtient ainsi un ppé blanc. Alors on filtre la liqueur qui retient un excès de sel de plomb et on pp. ce sel par un courant d'hydrogène sulfuré. On concentre et on obtient par le refroidissement des cristaux de caféine.

Théine. elle s'extrait de la même manière que la caféine et elle parait être entièrement analogue à cette substance.

On croit que le principe actif du thé et du café n'est pas dû à cette substance qu'on peut considérer comme un alcali des plus faibles.

Pipérine
$C^{34}H^{19}Az\,O^6$

Piperine ou pipérin.

Il existe encore d'autres substances que l'on rencontre surtout dans le poivre blanc, c'est la pipérine ou pipérin; elle est azotée sa formule: $C^{34}H^{19}\,Az\,O^6$ on l'extrait du poivre long.

On pulvérise le poivre, on le traite par l'alcool qui dissout la pipérine avec une matière résineuse, on évapore et on recueille le résidu que l'on traite par une liqueur alcaline qui enlève la résine et laisse la pipérine. La pipérine est amorphe, on la traite par l'alcool et on l'obtient blanche. Alors elle cristallise facilement, elle est peu soluble dans l'eau et l'éther, très soluble dans l'alcool; chauffée à 100° elle entre en fusion et si on élève davantage la température, elle se décompose. Elle parait se combiner avec des acides concentrés. cependant sa nature basique est dou-teuse.

Bases liquides ou volatiles.

On a trouvé des bases liquides autres que la quinoléine dont la formule est $C^{19}H^{10}Az^2$.

Il existe deux autres bases huileuses et volatiles qu'on peut produire artificiellement; ainsi dans la distillation de la fibrine et autres substances on a démontré la présence de bases huileuses. On considère cette substance huileuse comme un corps composé auquel on a donné le nom d'huile de Dippel. Hoffman a constaté les propr^tés basiques de cette substance. Manière d'extraire ces bases. Quand on soumet à la distillation de la houille ou une matière animale, on obtient une substance goudronneuse c'est l'huile de Dippel. si on rectifie ce goudron en le distillant avec précaution on obtient 2 liquides; 1° un liquide volatil qui passe le premier et un autre qui reste dans la cornue.

Le produit volatil est pur c'est un composé d'hydrogène et de carbone, ce n'est pas une base, mais un corps neutre qui ne peut se combiner avec les acides. Le produit qui reste dans la cornue contient des bases. Pour les isoler, on traite ce liquide par l'A chlorhydrique en excès. Cet a. se combine avec les bases et l'ammoniac que contient toujours la liqueur, et il se forme un hydrochlorate d'ammoniaq et de ces bases; on filtre, on décompose la liqueur par l'ammoniaq ou la potasse et on obtient un dépôt huileux qui est un mélange de deux bases auxquelles on a donné de Kyanol et de Leukol.

Moyen d'obtenir ces bases séparées; il faut prendre pour cela une matière goudronneuse provenant de la distillation des matières azotées, parceque ce sont ces matières qui contiennent le plus de ces bases. On soumet ce mélange goudronneux à la distillation; il passe une substance volatil et il reste dans la cornue un liquide qui contient ces bases. On distille ce dernier liquide et le Leukol qui est le plus volatil passe le premier.

Kyanol. $C^{12}H^{7}az$. Ce corps est liquide à la temp. ordin. incolore quand il est bien pur; soumis à un froid de 20° il ne se solidifie pas; il tache le papier comme l'huile, bout à 182° il n'est pas sensiblement soluble dans l'eau, se dissout bien dans l'alcool et l'ether. Sa saveur est brûlante, sa densité 1,028 exposé à l'air il se colore en absorbant l'oxigène et se résinifie. Il se combine avec l'eau dans certaines circonstances et forme des hydrates. Lorsqu'on le met en contact avec de l'hypochlorite de chaux, il prend une coloration bleue; il se combine quelquefois avec les acides et forme des sels bien cristallisés. Ainsi avec l'A oxalique il forme un oxalate de ~~Kianol~~ bien cristallisé.

Leukol. $C^{8}H^{8}az$. Leukol. Le leukol ne présente pas le même intérêt que le Kyanol. Ce corps neutre entre en ébullition à 239°: densité 1,081. il ne forme pas de sel cristallisable avec les acides. On a trouvé dans l'indigo une substance qui a une grande analogie avec le Kyanol et qu'on pourrait prendre pour cette substance.

Bases de la cigue.

Conine. $C^{16}H^{16}az$. On sait que dans certaines circonstances la cigüe perd ses propriétés vénéneuses, ainsi il arrive souvent que les extraits de cigüe perdent leurs propriétés lorsqu'on les chauffe trop. d'où on conclut que le principe actif est volatil.

On extrait de cette plante une substance volatile à laquelle on a donné le nom de Conine. Pour l'extraire on prend les sucs de cigue on les met en contact avec une dissolution de potasse et on distille. La potasse décompose les sels de ces sucs et la conine qui est volatile passe à la distillation. Mais en même temps il y a formation d'ammoniaque et on obtient de cette manière un mélange de conine et d'ammoniaque pour séparer cette dernière on sature par l'a. sulfurique: formation de sulfate de conine et d'ammoniaque. On évapore on traite le résidu par de l'alcool ce véhicule dissout seulement le sulfate d'ammon. et laisse le sulfate de conine intact. On distille le sulfate de conine avec de la potasse et on obtient la conine pure.

D'autres fois on met un excès de potasse dans une dissolution de sulfate de conine et on voit après quelque temps la conine surnager. On traite le produit ainsi obtenu par l'éther et on évapore la dissolution. On obtient ainsi la conine purifiée.

Propriétés. cette base est incolore, oléagineuse, plus légère que l'eau, d'une odeur désagréable, très dangereuse à respirer. Elle est très vénéneuse, volatile, entre en ébullition à 170° mais alors elle s'altère toujours un peu. Il faut pour prévenir cet inconvénient la distiller en présence de l'eau; elle est soluble dans l'alcool et l'éther; elle forme des sels qui n'ont pas été encore bien isolés.

Nicotine $C^{10}H^{8}Az$. La Nicotine, que l'on extrait du tabac est la même que la codéine. pour l'extr: on prend du tabac sec pulvérisé et on le distille avec de l'eau alcaline. On obtient un mélange de nicotine et d'ammoniaq. On forme comme pour la conine des sulfates de nicotine et d'ammoniaque on les traite par de l'alcool, puis on isole la nicotine par la potasse. quand on voit paraître la nicotine à la surface, on l'enlève par l'éther qui s'empare de cette base, puis on évapore.

Propriétés. cette base a une consistance oléagineuse; elle est incolore et quand elle est pure elle est limpide, presque sans odeur, ne paraissant en acquérir que par le contact de l'ammoniaque. Elle est volatile et bout à 240°. Densité 1,048, elle verdit le sirop de violettes, soluble dans l'eau l'alcool et l'éther et ne cristallise pas.

Cette base est très vénéneuse; elle tue presque instantanément. les sels de nicotine donnent avec le bi-chlorure de platine un pp. de chlorure double. C'est en analysant ce pp. qu'on a démontré la composition de la nicotine.

Fabrication du tabac. Le tabac frais et desséché contient de la nicotine; doit-on considérer cette base comme préexistant dans le tabac? ou comme un produit résultant de la fabrication? il est bien démontré maintenant que cette base existe dans les feuilles de tabac; car si on soumet ces feuilles fraiches ou desséchées à la distillation, on obtient de la nicotine. Il est bon de donner quelques explications sur la théorie de la fabrication du tabac.

On connaît 2 espèces de tabac c-à-d. le tabac à fumer et le tabac à priser.

Tabac à fumer. La préparation de ce tabac est des plus simples. On commence par mouiller légèrement les feuilles avec de l'eau salée, puis on enlève les côtes qui ne donneraient qu'un mauvais produit. On le coupe en lanières, on le frise c-à-d. qu'on le met sur des plaques de cuivre chauffé, afin de lui enlever l'eau qu'il contenait. Dans cette opération il se dégage une forte odeur de nicotine, preuve que l'on perd une partie de cette base. On achève de la dessécher dans une étuve.

Tabac à priser. Pour le préparer on est obligé de produire une fermentation assez difficile. il faut beaucoup de temps, aussi l'opération demande-t-elle 16 à 18 mois.

On peut la diviser en 2 parties. Ce tabac doit avoir de l'arôme et du montant. On lui donne de l'arôme de la manière suivante: on ôte d'abord les côtes du tabac frais; on les humecte avec de l'eau salée, car si l'on n'en mettait pas, on déterminerait la putréfaction du tabac dans la masse en fermentation; l'eau salée marque 14. alors on fait avec le tabac un amas de 40 à 50 mille Kilogram. et on les abandonne les masses s'échauffent. Il ne faut pas que la fermentation soit trop active: on reconnait que le tabac acquiert de nouvelles propriétés et une odeur particulière; qu'il n'est presque plus acide ce qui est dû à la décomposition d'un malate de chaux; on le dessèche alors, on le râpe, on le pulvérise et on le place dans les cases en bois où il subit une nouvelle fermentation appelée fermentation en case. On la détermine par une chaleur artificielle

Le tabac noircit, ne perd rien de son arôme et devient aussi très ammoniacal.

16e Leçon.

Etude des corps neutres.

Ces matières qui sont très nombreuses sont aussi très différentes par leurs propriétés. On est obligé de les classer afin d'en rendre l'étude plus facile, et pour cela on les a rangées de la manière suivante.

1re Classe. On peut retirer de l'organisation végétale des substances solides, insipides quelquefois sapides, sans action sur le papier de tournesol, se combinant difficilement avec les acides et ne représentant aucune des réactions des alcalis.

Dans cette classe on peut mettre l'amidon, les ligneux, les sucres.

2e. à côté de ces corps il en est d'autres qui sont liquides, dont la saveur est brûlante, solubles dans l'eau, qui ont des propriétés analogues à l'alcool, on les appelle alcools.

3e. La 3e classe comprend les huiles essentielles et volatiles.

4 à côté de ces substances on place les hydrogènes carbonés, tel que le caoutchouc qui est solide et les hydrogènes carbonés liquides.

5e. Dans la 5e on place les résines qui sont ~~solides~~ à la température ordinaire ou quelquefois liquides; ce sont des mélanges d'huiles essentielles et de résines.

6e. Comprend des corps insolubles dans l'eau et l'alcool, solubles dans l'éther les corps gras acides et neutres sont mis dans cette classe.

7e. La 7e comprend des matières azotées telles que la fibrine, l'albumine les composés du cyanogène, le bleu de prusse.

Nous allons traiter des composés solides qu'on extrait de l'organisation végétale et qui n'ont pas de réaction acides et nous commençons par l'étude de l'amidon. Mais avant il est bon de connaître la grosseur des grains des diverses fécules.

Pommes de terre de Rohan	185	mill. de mètre.
Variétés de pommes de terre	140	
Sagou	70	
grosses fèves	75	
Lentilles	65	
haricots	36	
Gros pois	50	
blé blanc	50	
graines betteraves	4	
graines de Chénopodium quinoa	2	

Amidon.

Lorsqu'après avoir soumis à la râpe et reduit en pulpe des pommes de terre on soumet cette pulpe à l'action de l'eau, par des lavages on en extrait une substance que l'on appelle fécule.

Si on soumet au même traitement et à l'action de l'eau d'autres matières telles que des céréales, on extrait une substance semblable à laquelle on donne le nom d'amidon. Ces deux substances sont identiques et ne diffèrent que par leur forme.

Pour extraire la fécule, on extrait la pulpe dans l'eau, on jette ce mélange sur un filtre; on obtient ainsi une liqueur laiteuse qui laisse déposer une poudre blanche qui est de l'amidon.

Cette substance a été examinée par un grand nombre de chimistes. On a d'abord voulu la rapprocher des corps cristallisés à cause de son aspect brillant cristallin; mais si on regarde de l'amidon avec un microscope, on voit qu'il ne ressemble pas à une substance cristallisée mais que c'est un corps organisé.

Il y a environ 120 ans qu'un chimiste fit sur l'amidon une observation d'une grande exactitude. Il reconnut que cette substance était organisée et sous forme de globules; mais cette découverte fut négligée et c'est seulement en 1825 que Mr Raspail fit de nouvelles observations et démontra qu'on devait étudier les matières organiques, non seulement avec les agens chimiques, mais encore avec des microscopes. MMrs Gay-Lussac, Thénard, et Chevreul reprirent cette étude et firent connaître des propriétés curieuses de l'amidon. Mais c'est à Mr Payen qu'on en doit le traité le plus complet.

Quelques notions physiologiques sur l'amidon.

On trouve l'amidon dans plusieurs plantes; mais il entre presque toujours dans les organes arrivés à un développement complet. Il affecte différentes formes selon la portion des végétaux dont on la extrait. On doit considérer l'amidon comme une substance nutritive que la végétation met en réserve pour un temps plus éloigné.

Propriétés physiques. Cette substance se rapproche des membranes végétales par sa forme et sa constitution. Elle n'est jamais cristallisable. Quelquefois les grains dont elle est composée sont visibles à l'œil nu; mais pour bien connaître sa forme il faut l'examiner au microscope. Ces grains ont ordinairement la forme circulaire; ils sont presque toujours allongés; à la portion supérieure et la plus petite ils ont une ouverture visible et qu'on n'apperçoit qu'avec le microscope.

cette ouverture a reçu le nom de hyle. Pendant longtemps on l'a considérée comme le point d'attache de ces grains, mais on a démontré depuis quelques années d'une manière certaine que c'était par cette ouverture que la graine de l'amidon se nourrissait.

On a cru aussi pendant longtemps que les grains d'amidon étaient formés d'une substance membraneuse contenant du liquide dans son intérieur. Mais Mr Payen en examinant la constitution de ces grains a démontré qu'ils sont formés de couches concentriques superposées les unes par les autres. Pour arriver à ce résultat il dessèche un grain d'amidon, la partie extérieure étant formée d'une substance différente de de l'intérieur se dessèche plus promptement, le hyle s'ouvre et laisse voir par son ouverture des couches concentriques.

N° 1

Pour bien démontrer l'existence de ces couches, on écrase des grains d'amidon et on reconnaît que ces grains présentent au microscope la forme ci-contre; on voit ainsi la section des membranes, N° 1.

Nous avons déterminé plus haut la grosseur des divers grains de fécule c'est une chose très-bonne à connaître, afin de pouvoir s'assurer au moyen du microscope si les fécules du commerce sont mélangées. Les grains de fécule les plus gros sont ceux des pommes de terre de Rohan.

N° 2.

Mais si la grosseur est importante à connaître, leur forme ne l'est pas moins aussi allons nous nous en occuper.

La fécule de pomme de terre a ordinairement cette forme; elle est marquée de lignes circulaires qu'on appelle lignes de développement et le hyle est à la partie supérieure; il a l'apparence d'une ligne. Quand les pommes de terre sont mures le hyle est ouvert et fendu N° 2.

3.

Les grains d'amidon des plantes dicotylédonées, telles que les fèves sont marqués d'ondulations bien prononcées et ils ont ordinairement cette forme N° 3.

4

L'amidon de blé a des parties qui sont saillantes et représente d'une manière assez nette la forme d'un bouclier, N° 4.

5

La fécule de bette raves paraît coupée à sa base et elle est creuse en cette partie en forme de cul de bouteille. et cette ouverture laisse pénétrer une partie d'une autre graine jusqu'à paraître ainsi s'emboîter dans le grain n° 5.

On voit ainsi que tous les grains d'amidon n'ont pas la même forme.

6

Action de l'eau à une température élevée. Lorsqu'on mélange de l'amidon avec de l'eau et qu'on élève la température à 150° le hyle s'ouvre, laisse pénétrer l'eau, l'amidon se gonfle, les feuillets qui le composent s'écartent et il présente l'aspect suivant. On peut voir qu'il est formé de couches concentriques et que ces couches intérieures

n'ont pas la même organisation que celles de l'extérieur, N°6. Ce qui prouve que les couches intérieures sont différentes, c'est que lorsqu'on met l'amidon en contact avec l'eau, il ne s'y dissout pas, et que lorsqu'on l'a broyé il devient soluble. Cela tient donc à la différence de ces tissus.

Lorsque le grain d'amidon bien pur est en contact avec l'iode, il n'y a pas de coloration; mais si on vient à le broyer et qu'on brise ainsi les grains, on voit aussitôt paraître une belle coloration bleue.

L'ouverture du hile par la dessiccation prouve encore la dissemblance de la partie extérieure et de la partie intérieure.

amidon anhydre. $C^{12}H^{9}O^{9}$.

L'amidon est composé de carbone et d'eau; l'amidon anhydre = $C^{12}H^{9}O^{9}$. Mais si on prend l'amidon du commerce on le trouve sous plusieurs états d'hydratation; le plus considérable est 16 équiv. d'eau = $C^{12}H^{9}O^{9}+16HO$ ou en centièmes 45%. — Si on comprime cet amidon et qu'on le conserve dans des magasins pendant quelque temps, il perd de l'eau et ne retient plus que 11 équiv = $C^{12}H^{9}O^{9}+11HO$ ou 35%. — Si on continue à le conserver, il perd encore et n'en retient plus que 5 équiv: = $C^{12}H^{9}O^{9}+5HO$ ou 18%. C'est celui que l'on doit acheter dans le commerce. Si on expose cet amidon à 5 équiv: à une température de 120° à 150° il perd de l'eau et n'en retient plus qu'un équiv: = $C^{12}H^{9}O^{9}+HO$. mais il le conserve toujours et on ne peut le bien enlever qu'en combinant cet amidon avec des bases, telles que l'oxide de plomb, de baryte.

Pour déterminer la quantité d'eau que contient l'amidon
du commerce, on le dessèche et on lui fait perdre ainsi une partie de
son eau. Mais si l'on veut s'assurer s'il est bien hydraté on chauffe 17
à 100° des plaques de cuivre et on le place dessus. S'il est très hydraté
il fond de suite et se soude. S'il n'est pas très hydraté il ne se soude
pas. On peut encore l'introduire dans un tube, le chauffer et
recueillir la vapeur d'eau qui se dégage.

Action de la chaleur. Si on expose de l'amidon à 130° il offre par les phénomènes que nous venons d'indiquer. c-à-d. qu'il perd de l'eau. Mais si on porte à 200° il ne change presque pas d'aspect; il prend une couleur blonde, alors ce n'est plus de l'amidon; il a éprouvé un changement isomérique, il ne perd plus d'eau, et s'est transformé en un corps semblable à une espèce de gomme, qui est très-soluble dans l'eau, auquel on a donné le nom de Dextrine et qui est très employé dans les arts. Si on prolonge le contact de l'amidon avec la chaleur à

200°

on le détruit. mais si on l'expose dans un tube métallique à une température de 150° la transformation en dextrine est complette. Il est évident que dans cette circonstance la pression et la vapeur agissent simultanément pour favoriser cette réaction.

Action de l'eau et de la chaleur sur l'amidon.

On prend 1 gramme d'amidon et 15 grammes d'eau. Si on chauffe ce mélange à 50° ou 55°. il n'y a pas de changement sensible; mais de 60 à 72° la consistance change, la liqueur devient opaline et visqueuse et forme de l'empois. Si on laisse refroidir la liqueur se prend en gelée.

Grains d'amidon après l'action de l'eau.

Si on examine l'empois au microscope, on voit que tous les grains sont percés et que les trous laissent échapper des couches concentriques du tissu intérieur: en examinant l'extention des grains d'amidon dans l'eau; on trouve qu'ils augmentent de 25 à 30 fois leur volume; si on filtre la liqueur elle doit tenir de l'amidon en dissolution, car on obtient par l'iode une coloration bleue très intense.

Mr Payen a remarqué qu'en exposant les grains d'amidon qui auraient été soumis à l'action de l'eau chaude, au contact de l'eau refroidie à quelques degrés au dessous de zéro, ces membranes qui s'étaient développés se retirent dans leur enveloppe extérieure et les grains d'amidon reprennent presque leur forme primitive.

Mr Larivière préparateur de Gay Lussac donne un procédé facile pour pulvériser l'amidon: il suffit de le mélanger à des substances de nature siliceuse. Alors le contact de ces matières brise avec une grande facilité les grains d'amidon.

17e Leçon.

17e Leçon.

Lorsqu'on filtre la liqueur qui provient de l'amidon refroidi; on obtient une liqueur qui bleuit par l'iode. Mr Payen malgré ce fait pense que l'amidon n'est pas en dissolution dans l'eau, mais seulement en suspension.

Pour démontrer ce fait il mit dans l'eau des plantes pourvues de radicelles, il prit des bulbes d'étéjacinthe. ces plantes absorbèrent l'eau, mais l'amidon étant trop gros pour pouvoir passer à travers les pores des spongioles placées ~~d~~ à l'extrémité des radicelles, s'est pp. au fond du vase. D'après Mr Payen, il passe des parties d'amidon à travers le filtre, mais l'amidon n'est pas en dissolution; il est en suspension.

D'autres corps peuvent former de l'empois; aussi quand on verse de l'eau sur de l'amidon, si on ajoute une dissolution de soude, la liqueur se prend de suite en masse: Mr Payen qui a examiné l'action des alcalis sur l'amidon a trouvé qu'ils acquéraient une grande dimension sous l'influence de ces agens.

Mr Jacquelin a fait une expérience, il y a quelque temps, qui démontre qu'on peut diviser les membranes de l'amidon, et ces nouvelles particules ont été désignées sous le nom de granules. En examinant le diamètre de ces granules, on a trouvé qu'il était de 2 millièmes de millimètre: pour arriver à ce résultat, il prend de l'amidon de blé ou de pomme de terre, il le met en contact avec l'eau et soumet ce mélange à l'action de la chaleur dans une marmite de Papin à 150°. Si on chauffe pendant 2 heures et qu'on laisse refroidir, il se dépose des granules qui représentent la dernière division de l'amidon: ces granules jouissent de plusieurs propriétés de l'amidon; ils bleuissent par l'iode et se transforment en sucre par l'action des acides: ces granules ont la même organisation que l'amidon.

On peut déterminer la capacité de saturation de l'amidon, en le mettant en contact avec des corps neutres ou avec des acides très faibles, car avec les alcalis, il y a réellement combinaison. Pour y parvenir, on verse dans de l'amidon dissous, de la baryte. Il se forme un ppé blanc d'amidon et de baryte. Alors on peut déterminer la quantité d'amidon combiné et on a ainsi son équivalent.

On parvient plus facilement à ce résultat en prenant de l'acétate de plomb ammoniacal; on obtient un ppé blanc, on le recueille, on le lave, c'est de l'amilate de plomb. On trouve que l'amidon anhydre $C^{12}H^{9}O^{9}$ est combiné à 2 équiv: d'oxide de plomb 2 PbO. il prend donc 2 équiv. d'oxide.
C'est le moyen de déterminer l'équiv: d'un corps neutre.

Action de l'iode. L'iode mis en contact avec l'amidon agrégé, le colore en bleu. Si on élève un peu la température, on obtient une réaction plus nette et une réaction plus belle lorsqu'on prend de l'empois.

Si on examine l'action de l'iode sur l'amidon différemment agrégé, la coloration varie du rouge au bleu; ainsi quand l'amidon est très agrégé, il est bien démontré qu'il se colore en bleu; la coloration est d'un bleu violet quand il commence un peu à se désagréger.
On le désagrège par un acide très étendu et la coloration est rouge quand il est presque entièrement désagrégé. Il ne se produit plus de coloration quand la désagrégation est complette; c.à.d. lorsque l'amidon est devenu entièrement soluble dans l'eau froide.
Dans cet état il est changé en dextrine qui est incolore par l'iode.

Iodure d'amidon. cet iodure a une belle couleur bleue qui n'est pas stable quand on l'expose à l'action de la lumière. cette couleur change et la liqueur contient après ce changement une forte proportion d'A iodhydrique. Cet iodure s'altère encore dans d'autres circonstances. ainsi si on soumet une dissolution à une température de 65° à 66 il perd entièrement sa couleur; il arrive souvent qu'en le refroidissant, si on opère dans un tube fermé on peut répéter indéfiniment cette opération. L'iodure d'amidon est soluble dans l'eau; il peut être pp. de ses dissolutions aqueuses par les acides et par les sels. ainsi le chlorure de calcium y détermine de suite un pp.. on peut l'employer avec succès pour reconnaître si l'eau contient de ce sel: lorsqu'il est bien sec si on l'expose à 200: il n'est pas décomposé! Cet iodure exposé à une température de 200: conserve encore les propriétés de l'amidon; c'est donc une combinaison d'amidon et d'iode. on peut regarder ce composé comme une teinture d'amidon par l'iode. Certains corps déterminent la pp. d'un corps blanc. ainsi le tannin forme un pp. blanc d'A tannique et d'amidon.

Altération de l'amidon. Si on garde plusieurs jours une solution d'amidon, elle change d'aspect et la liqueur devient acide et après un mois d'après Mr. Théodore de Saussure on ne retrouve plus que de l'amidon ♯, de la Dextrine et du sucre.

Mr Bacquelin a reconnu d'après de nombreuses expériences, que presque toutes les fécules contiennent une certaine quantité de matière azotée; il est donc probable que cette matière jouant le rôle de ferment, transforme l'amidon en Dextrine et en sucre.

Action de l'A nitrique. Lorsqu'on met l'amidon en contact avec de l'A nitrique d'une densité de 1,5. Mr Braconnot a reconnu que l'amidon entre en dissolution; si on traite cette dissolution par l'eau on obtient un pp. auquel on a donné le nom de Xiloïdine, substance qui contient de l'azote. Mr Pelouze la regarde, comme une combinaison d'amidon et d'A nitrique: après quelques jours de contact on ne retrouve plus cette substance, et si on soumet le mélange à l'action de la chaleur, on ne retrouve plus que de l'A. oxalique.

Xiloïdine.

La Xiloïdine est blanche, insoluble, très-combustible; si on l'expose à une température de 180: Elle s'enflamme de suite. Mr Pelouze a reconnu que plusieurs autres matières qui ont la même composition que l'amidon, peuvent, par l'action de l'A. nitrique donner naissance à ce corps. ainsi le papier mis en contact avec l'A nitrique

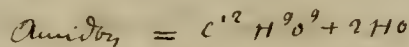
donne une espèce de parchemin qui étant séché, s'enflamme avec facilité.

De tous les A organiques un seul est sans action sur l'amidon, c'est l'A. acétique. on peut donc se servir de l'amidon pour reconnaître la pureté des vinaigres, s'ils sont purs, l'amidon n'est point attaqué mais s'ils sont falsifiés avec des acides étendus, l'amidon est de suite désagrégé, et delà, formation de sucre.

Lorsqu'on met l'amidon en contact avec l'A tartrique étendu, l'amidon se gonfle et devient entièrement soluble : il se transforme en dextrine. On emploie pour cela :

500 fécule }
10 eau }
10 acide }

Lorsque la liqueur est claire, on la sature par de la chaux qui se combine à l'acide, on filtre, on évapore, et on obtient ainsi la dextrine. Si au lieu d'opérer ainsi on continue de faire passer de l'eau sur le mélange on obtient du sucre de raisin.



Amidon $= C^{12} H^9 O^9 + 2HO$

Sucre de raisin $= C^{12} H^9 O^9 + 3HO$. On voit donc que pour transformer l'amidon en sucre de raisin, il faut seulement lui donner de l'eau.

Diastase.

Diastase. On sait depuis longtemps que lorsqu'on prend des grains d'orge germés et qu'on les met en contact avec de l'eau à 60° cette eau devient visqueuse et légèrement sucrée. Cette liqueur aromatisée avec du houblon constitue la bière. MM.rs Payen et Persoz ont reconnu que la dextrine ne préexistait pas dans les solutions qui contenaient de l'amidon, mais que ce corps se forme par l'action d'une matière à laquelle on a donné le nom de Diastase.

Si on prend de l'orge germé qu'on le traite par de l'eau à 50° ou 60° on obtient une matière albumineuse qui n'est autre chose que de la Diastase qui contient une matière azotée. Cette substance est difficile à obtenir pure ; si on la soumet à une température de 80° la matière azotée albumineuse est coagulée. Si on filtre on n'a plus que de la Diastase qui contient à peine de la matière azotée. On traite alors cette liqueur par l'alcool qui ne dissout pas la diastase et on obtient un ppé blanc de Diastase, matière d'apparence gommeuse. Si on met alors cette diastase en contact avec un acide étendu d'eau, et qu'alors élève la température, à 60° ou 69°. On obtient un liquide tout à fait clair et limpide. On le filtre et on l'évapore. on obtient de la dextrine, mais si l'on soumet à une température de 66° on ne trouve plus de Dextrine mais du sucre.

Cette propriété de la diastase de transformer ainsi l'amidon en sucre est une propriété des plus curieuses.

Propriétés de la dextrine. La dextrine jouit d'une propriété remarquable à laquelle elle doit son nom ; elle dévie fortement à droite un rayon de lumière polarisé ; soluble dans l'eau, incristallisable, elle est pp. par l'alcool : on peut la confondre avec les gommes parce qu'elle en rapproche beaucoup par l'apparence. mais on la distingue parce qu'elle ne pp. pas par le sous-acétate de plomb. Elle peut se combiner avec l'oxide de plomb ; mais pour rendre cette combinaison plus facile, on prend l'acétate de plomb ammoniacal.

Préparation de la dextrine. 2 procédés, par l'action de la chaleur sur l'amidon et par l'action de la diastase sur ce corps neutre.

On prend de la fécule et une très faible quantité d'A nitrique très étendu, 2 millièmes marquant 40°, on élève la température dans une étuve, à 110° l'amidon est désagrégé et transformé entièrement en dextrine. Cette substance est employée dans bien des circonstances pour remplacer la gomme par exemple, pour l'apprêt des étoffes blanches pour appliquer les mordants ; en chirurgie pour faire des bandages de fractures.

Considérations sur la fabrication de l'amidon.

On peut extraire par une action mécanique, surtout des graines des graminées, une substance qu'on appelle farine ; cette substance n'est pas de l'amidon pur, c'est un mélange d'amidon et de gluten ; si on la traite par l'eau et qu'on jette le tout sur un filtre, il reste sur ce tissu une substance élastique qu'on appele gluten. Il faut donc détruire le gluten pour le séparer de l'amidon.

Deux procédés sont employés pour arriver à ce résultat, le 1er est le procédé par fermentation. Le gluten a de l'analogie avec la fibrine, par l'action de l'eau et de l'air il absorbe l'oxigène, dégage de l'A carbonique et devient presque entièrement soluble dans l'eau. On humecte donc ce mélange d'amidon et de gluten ; le gluten se détruit et donne naissance à plusieurs acides tels que l'A lactique et Acétique, l'amidon n'est point détruit ; on obtient ainsi des eaux qu'on appelle eaux sures, qui servent à une nouvelle préparation. On extrait l'amidon qui s'est déposé au fond des tonneaux. Ce mode de prépon présente plusieurs inconvénients.

Dans cette opération il se dégage des gaz délétères, et l'amidon est mis en présence d'une matière azotée, une partie de l'amidon doit donc éprouver une modification et se changer comme nous l'avons vu en dextrine.

2e procédé qui est le meilleur consiste à extraire l'amidon par le lavage. il est alors plus pur et le gluten peut être employé. On doit l'employer pour transformer le sucre en alcool. il remplace bien les matières azotées.

On peut se servir aussi du gluten ainsi obtenu en le mélangeant avec des fécules qui en contiennent très peu, et former ainsi du pain qui a une certaine valeur; on peut encore en le mélangeant avec des espèces telles que la pulpe de cosse de betteraves en faire une bonne nourriture pour les animaux.

Détermination de l'hydrogène sulfuré des eaux sulfureuses.

Mr Dupasquier a inventé un moyen de déterminer, au moyen de l'amidon et de l'iode la proportion d'hydrogène sulfuré contenu dans les eaux sulfureuses.

On sait que quand on fait agir de l'iode sur l'hydrogène sulfuré, ce gaz est décomposé; formation d'A iodhydrique, dépôt de soufre. ainsi lorsqu'on met de l'hydrogène sulfuré, en présence de l'amidon et qu'on verse de l'iode dans ce mélange, l'iode ne réagit sur l'amidon que quand l'hydrogène est décomposé. alors on a une coloration bleue violette.

Ce procédé consiste donc à prendre une solution titrée d'iode, et de savoir la quantité de liqueur qu'on verse dans l'hydrogène sulfuré. On connaîtra ainsi la quantité d'hydrogène sulfuré par la quantité d'iode qui aura servi à saturer l'hydrogène.

Dans cette opération il faut avoir bien soin de verser la dissolution d'iode avec précaution, et de s'arrêter dès que la liqueur se colore.

Inuline.

Inuline.

il existe encore une espèce d'amidon que l'on retire de plusieurs plantes de la famille des radiées et surtout de l'Inula Helenium. cette substance est l'inuline.

Propriétés. Quand on analyse cette substance avec de l'oxide de cuivre, on trouve qu'elle a la même composition que la dextrine. mise en contact avec l'oxide de plomb son équiv.t est le même que celui de l'amidon. C'est une substance amorphe, blanche quand elle est pure; chauffée à 100° elle perd plus facilement que l'amidon l'eau qu'elle contient. Elle se dissout facilement dans l'eau bouillante. Elle n'est point colorée par l'iode et en cela elle ressemble à la Dextrine: avec les acides étendus elle se transforme en Dextrine et ensuite en sucre. Traitée par l'eau chaude elle ne peut pas former d'empois.

18e Leçon.

Combustibles des terrains tertiaires.

Asphalte.	Carbone	hydrogène	oxigène et azote	Cendres.
Asphalte	79,18	9,30	8,72 %	2,8 %.
Lignite	70,49	5,59	18,92	4,99.
Combustibles des terrains secondaires.				
Jayet	72,94	5,45	17,53	4,08
Anthracite	89,77	1,67	3,99	4,57.
Combustibles de la formation carbonifère.				
houille sèche.	76,48	5,23	18,01	2,28
houille grasse	84,83	5,61	6,57	2,99
id. et dure.	89,97	4,85	4,47	1,41
Anthracite.	92,56	3,33	2,53	1,58.

Unités de chaleur produites par divers bois.

Tilleul de 4 ans	3160 %
id. desséché	3960
hêtre.	3375
id. sec.	3630
chêne	3550
Sapin	3037
id. sec	3750
peuplier	3450
id. sec.	3712.
Charbon de bois	7226 %
houille.	6010
tourbe	3005
charbon de tourbe	6400.

Ligneux. Ce corps qui a une grande analogie avec l'amidon se rencontre en grande quantité dans l'organisation végétale sous des formes différentes; tantôt il est dur, tantôt flexible. Si l'amidon doit être considéré comme la matière qui doit servir à la nutrition du végétal, le ligneux peut être considéré comme destiné à soutenir les organes naissants, et comme jouant absolument le même rôle que les os dans l'organisation animale.

On a regardé pendant long-temps le ligneux comme une substance simple, mais dans ces derniers temps on a reconnu que cette substance très intéressante est un mélange de substances différentes par leurs propriétés et leur composition.

Si on examine le cambium on voit qu'il forme chaque année de nouvelles couches de ligneux en s'appliquant chaque année sur l'ancienne couche. On voit que ce cambium est formé par des cellules extérieures et intérieures et que dans les intérieures nagent de petits granules qui se dilatent, grossissent et s'appliquent sur la surface extérieure du ligneux : on doit donc considérer le ligneux comme formé de cellules d'une substance intérieure qui a reçu le nom de substance incrustante. De là la 1re partie a pris le nom de substance molle, la 2e celui de substance incrustante en raison de sa dureté.

Cellulose = $C^{12}H^{10}O^{9}$. La cellulose est une matière neutre formée de carbone, d'hydrogène et d'oxigène ; si on l'analyse, qu'elle a la composition de l'amidon et de la dextrine = $C^{12}H^{10}O^{9}$ ou en centièmes ((C 44,8) (H 6,2) (O 50,0))

Préparation. Le meilleur procédé consiste à prendre la fibre végétale employée dans la fabrication des tissus. On prend ordinairement du vieux linge. Dans ces tissus la substance se trouve déjà purifiée par plusieurs lavages. On lave avec des eaux alcalines et acidulées et le résidu n'est autre chose que de la cellulose.

On trouve dans l'organisation végétale des arbrisseaux qui ne contiennent qu'une très faible quantité de matière incrustante, ex : le roseau, la moelle sont en grande partie composées de cellulose.

Lorsqu'on veut extraire la cellulose du bois (ce qui est assez difficile) il faut pour réussir soumettre certaines substances à la rumination des animaux. La matière incrustante est seule absorbée dans le travail de la digestion et la matière rejetée contient la cellulose. On traite ces matières par l'eau, l'alcool et l'éther et on obtient ainsi la cellulose pure qui reste seule.

Propriétés. Cette substance est blanche, souvent diaphane, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, plus dense que l'eau = 1,525. Elle peut être désagrégée par l'eau ; lorsqu'on la met en contact avec l'A sulfurique elle demeure incolore si elle est pure.

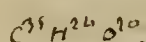
Braconnot a reconnu que quand on met de l'A sulfurique en petite quantité avec du ligneux, il devient d'abord gommeux. Dans ce cas l'A. sulfurique transforme la cellulose en une gomme qui est la dextrine. Si on laisse pendant quelque temps cette dextrine avec l'A sulfurique, on obtient du sucre qu'on appelle sucre de chiffon ; on peut le clarifier et le purifier comme le sucre ordinaire.

Mr Payen pense qu'avant de se transformer en dextrine, le ligneux

le ligneux se transforme en une substance organisée comme l'amidon et se colore en bleu par l'iode.

L'A nitrique agit sur la cellulose, comme sur l'amidon, en formant de la Xilloïdine, substance dont nous avons déjà parlé.

Le Chlore agit lentement sur la cellulose, il sert à blanchir les substances ligneuses; dans la fabrication du papier anciens, la cellulose était à peine attaquée; mais depuis qu'on obtient le papier tout à fait blanc la cellulose est attaquée l'eau décomposée; l'hydrogène forme avec le Chlore de l'A chlorhydrique et l'oxigène avec le carbone de l'A carbonique.



Matière incrustante $C^{35}H^{24}O^{20}$.

La Matière incrustante a été moins étudiée que la cellulose. On sait qu'elle se rencontre dans les concrétions qui se forment dans certains fruits; elle y est à l'état de pureté; on la trouve aussi dans la matière dure des noyaux, dans l'enveloppe des noyaux d'amande. La partie dure du liège est composée aussi de cette substance.

Pour l'obtenir on broie puis on traite cette par de l'eau, de l'alcool et de l'ether. le residu est cette substance même.

Sa composition est différente de celle de la cellulose = $C^{35}H^{24}O^{20}$ en centièmes ((C 53,8) (H 6,0) (O 40,2)).

On distingue cette matière de la cellulose en ce que mise en contact avec l'A sulfurique cette substance est colorée et qu'elle n'est point transformée par cet Acide faible en une matière susceptible d'être colorée par l'iode.

Mise en contact avec le chlore elle s'altère plus facilement que la cellulose; il paraît d'après des observations récentes que la matière incrustante est un mélange de trois corps, l'un soluble dans l'eau, l'autre dans l'alcool le 3e dans l'ether.

Propriétés générales sur le bois.

Mr Braconnot a reconnu qu'en faisant agir de l'A sulfurique, sur du bois, on produit un acide auquel il a donné le nom d'A végéto-sulfurique; il est formé de 2 éq. d'A sulfurique et d'une matière organique représentée par de l'eau et du carbone = ($C^{18}H^{8}O^{18} + 2SO^3$) c'est un acide complexe; ainsi par l'action de l'A sulfurique sur le bois, on produit de la dextrine du sucre et une petite quantité de cet acide. corps incristallisable et qui donne des sels cristallisés et bien définis.

Décomposition du ligneux. Ce corps s'altère par plusieurs agens. ainsi par l'humidité; quand après avoir humecté un bois on le laisse exposé à l'air

Il ne tarde point à se détériorer ; dans certaines circonstances, les arbres laissent couler un liquide d'une certaine consistance et d'une couleur noirâtre. Ce liquide qui est produit d'altération n'est autre chose que de l'ulmate de potasse ; cette coloration de la liqueur est due à une substance azotée, contenue dans le bois et qui, probablement excite une espèce de fermentation. Il est probable que c'est cette substance qui détermine la décomposition du bois. et c'est d'après cette hypothèse qu'on peut expliquer la formation des terreaux et de la tourbe.

(1) Tourbe
57,05 carbone
5,03 hydrogène
31,76 oxigène.

La composition de la tourbe différe de celle du ligneux. Elle est représentée en centième par (1). si on incinère la tourbe on trouve une quantité de cendre qui peut être représentée par 5,98 %. On trouve plus de charbon que dans la combustion du ligneux et moins d'oxigène et d'hydrogène.

Combustible obtenu de l'altération du ligneux ou Lignite.

On peut retrouver dans le lignite la trace de l'organisation végétale. En l'analysant on trouve moins d'oxigène et la propon de charbon augmente. car la diminution de l'oxigène est due à un dégagement d'A carbonique qui se produit pendant l'altération du ligneux et la transformation en lignites.

Dans le jayet la proportion de charbon augmente encore et celle de l'oxigène et de l'hydrogène diminue : cette augmentation de charbon a lieu pour tous les autres produits qui viennent ensuite tels que la houille, etc.

Altération du ligneux par la chaleur. Quand on soumet du bois à la distillation dans une cornue de grès, le bois est détruit et on ne retrouve plus que du charbon ; il passe plusieurs gaz combustibles tels que l'A carbonique, et de l'hydrogène carboné et on retire en produits liquides de l'eau, de l'A pyroligneux, un liquide goudronneux noir qui sera étudié avec les huiles essentielles parce qu'il a de l'analogie avec les huiles essentielles et l'alcool.

Des bois.

Les bois ont une densité variable, ils sont plus pesants que l'eau et cependant ils surnagent à cause de la grande quantité d'air contenu dans leurs pores. Le sapin pèse 1,46. Le chêne 1,53.

Les bois contiennent toujours de l'eau en grande quantité. Lorsqu'on vient de les abattre ils en contiennent 40%. Cette eau est nuisible à la combustion.

On peut représenter en moyenne la quantité de charbon que donnent les différents bois par 52 % et l'eau par 48 % mais il est assez difficile d'arriver à ces résultats.

On détermine l'unité de chaleur produite par les différents bois par la quantité de bois nécessaire pour élever de 1 degré 1 Kil d'eau. On trouve qu'il y a une grande différence dans la quantité de chaleur produite par du bois sec ou vert.

Les bois durs donnent plus de chaleur que les bois tendres et légers. On donne quelquefois le nom de calorique aux diverses unités de chaleur.

Malgré cette différence de chaleur donnée, on peut admettre que les bois au même état de dessication développent la même quantité de chaleur. Les bois secs donnent environ 3600 % unités de chaleur et les bois humides 2,800.

Nature des cendres produites par les bois.

Mr. Berthier qui s'est occupé de cette partie, a vu que le tilleul donne une forte propon de cendre, le chêne en donne très peu. On doit donc consulter ces différences dans les produits des cendres selon l'usage auquel on veut employer le bois. Lorsqu'on veut extraire de la potasse, il est avantageux de prendre des bois donnant beaucoup de cendres, et au contraire lorsqu'on veut employer la chaleur, il faut brûler ceux qui en donnent peu.

Conservation des bois.

Le bois étant d'un usage continuel et se détériorant facilement, on a dû chercher des moyens de le conserver. Plusieurs procédés ont été employés.

On sait bien que bois s'altère par 3 agens :

1º l'action de l'air et de l'humidité ; il paraît que les deux agens facilitent la fermentation d'une matière azotée qui se trouve dans le bois et en détermine ainsi l'altération.

2º Par la piqûre de certains insectes.

3º Par diverses cryptogames qui viennent végéter dessus : on peut admettre que cette matière azotée du bois sert de nourriture aux plantes et aux insectes. On sait que les bois résineux qui renferment des huiles sont moins sujets à être attaqués ; aussi emploie-t-on l'huile pour la conservation du bois. Mais ce procédé étant très coûteux, on les conserve

1º au moyen du tannin. Les bois riches en tannin se conservent bien : il paraît que ce corps se combine avec la matière azotée et forme des composés insolubles et dès lors imputrescibles.

2º par le moyen des huiles fixes et volatiles procédés qui réussissent mais qui sont dispendieux.

3º. Certains sels en dissolution tels que le sulfate et l'acétate de fer donnent

de la dureté au bois et sont un bon moyen de conservation.

Mr Gay-Lussac a conseillé de faire absorber au bois du phosphate d'ammoniaque ce sel conserve les bois et leur donne la propriété de brûler sans qu'ils puissent enflammer les corps voisins.

Le procédé donné dans ces derniers temps par Mr Boucheri est un des meilleurs : il consiste à introduire dans les arbres du pyrolignite de fer. il emploie 2 procédés pour le faire absorber aux végétaux.

1° faire une section à un arbre et lui faire absorber par la partie le liquide contenant le pyrolignite de fer ; il profite ainsi de la force d'aspiration.

2° c'est d'adapter un sac plein de ce liquide à l'extrémité d'un arbre qu'on vient de couper ; ce pyrolignite pénètre dans l'intérieur, chassant devant lui l'eau et les autres liquides contenus dans l'arbre.

19e Leçon.

Procédés employés pour blanchir les toiles.

Pendant long-temps, le procédé consistait à traiter les toiles par les lessives alcalines, par l'eau et l'action de l'air. Dans ce procédé la matière colorante absorbant l'oxigène est comme brûlée. On ne réussit pas toujours bien.

On a employé le chlore. Lorsqu'on met une matière colorante en contact avec le chlore, elle perd sa couleur, on peut admettre que le chlore enlève de l'hydrogène et forme de l'A chlorhydrique et que l'oxigène dégagé brûle la matière colorante. Dans quelques circonstances le chlore ne réagit pas seulement sur l'eau, mais encore il détruit d'autres substances.

Pour blanchir une toile, il faut connaître la nature de la matière colorante et les autres matières que cette toile peut contenir. Les toiles de coton contiennent plusieurs matières étrangères, telles que l'amidon qui forment une espèce de vernis, une matière colorante jaune propre au coton.

3° elles retiennent du savon. 4° enfin, le tisserand emploie de l'huile pour les tisser et de plus encore elles sont salies par des matières étrangères apportées par les ouvriers. Les toiles d'impression doivent être parfaitement blanches et plus perfectionnées que les autres.

Blanchissage. La première chose à faire est d'enlever l'amidon que les toiles contiennent. Cette opération s'appelle le trempage. pour cela on met les toiles en contact avec l'eau et on les fait digérer 20 à 30 heures à une température de 30°. Il se produit dans cette opération une véritable fermentation. L'amidon se transforme en sucre et en Dextrine, substances solubles; le gluten que contiennent ces toiles est détruit. Cette opération est la plus délicate. Si on élevait trop la température, la cellulose serait détruite et les toiles détériorées. Cette manipulation terminée on les toiles et on les soumet à 5 lessives alcalines, en ayant soin après chacune de les passer à l'eau. on les traite ensuite par le chlore.

On prend à cet effet du chlorure de chaux en dissolution et on laisse les toiles en contact pendant 45 minutes; il ne faut pas les laisser plus long temps, parce que la cellulose serait attaquée et détruite par le chlore. Quand la réaction est terminée, on lave ces toiles avec de l'A sulfurique ou chlorhydrique très étendu, ou avec du petit lait aigri contenant de l'A lactique: qui agit dans cette circonstance en décomposant le chlorure de chaux qui pourrait avoir été fixé sur l'étoffe. On expose alors ces toiles sur des prés, à l'action de l'air et du soleil. après quelque temps on les passe à une 6e Lessive, on plonge aussitôt dans un bain décolorant et on lave de nouveau avec de l'eau acidulée, puis avec de l'eau simple, on expose à l'air et on sèche.

La toile est ainsi parfaitement blanche, mais on apperçoit dans cette toile des fibres de cellulose, répandues sur toute la surface. On la passe sur une lampe à alcool et c'est alors seulement qu'on la soumet à l'apprêt; on emploie pour cela un mélange d'empois, d'alun et de sulfate d'indigo qui lui donne une teinte bleuâtre.

Fabrication du papier.

Dans les toiles et dans leur blanchissage, on a bien soin de ne pas détruire la disposition fibreuse de la cellulose. Dans la fabrication du papier c'est le contraire. On cherche autant que possible à faire disparaître cette disposition.

Ainsi lorsqu'on fait bouillir de la cellulose, qu'on la coule en lames minces et qu'on la fait sécher, on obtient du papier. mais il n'est point propre à recevoir l'écriture; il faut lui faire subir une 3e opération qui le rend imperméable. On le colle avec un mélange de gélatine et d'alun pour les papiers faits à la main; et on emploie un mélange d'amidon et de savon résineux pour les papiers à mécanique.

Fabrication du papier à la forme.

On choisit pour ce papier des chiffons de lin ou de chanvre, on les coupe, on les met en tas et on les arrose de temps en temps: la ligneux et la cellulose contiennent une matière azotée qui sous l'influence de l'humidité agit comme un véritable ferment et détruit la constitution fibreuse de la cellulose. et du ligneux. on voit ces masses de chiffons s'échauffer, jusqu'à 30 et 35°. il ne faut pas cependant porter trop loin cette fermentation, car on détruirait entièrement la cellulose. On l'arrête lorsqu'on voit des champignons s'élever à la surface des tas et qu'il se dégage des vapeurs ammoniacales.

On délaie ces chiffons dans l'eau, on les blanchit au moyen du chlore, puis on les lave et on en fait avec de l'eau une espèce de bouillie que l'on met dans des cuves. On étend cette bouillie sur des toiles métalliques, au moyen d'une manipulation particulière, l'eau tombe et la cellulose forme une feuille; on l'étend sur des morceaux de draps et on soumet à la presse. On fait sécher dans des greniers bien secs. Pour qu'il soit propre à recevoir l'écriture on le colle avec une solution d'alun et de gélatine assez liquide, on y plonge la feuille sèche que l'on fait ensuite sécher de nouveau le papier est plus résistant et moins cassant que le papier mécanique.

Papier mécanique.

Pour fabriquer ce papier on prend un mélange de chiffons de lin et de coton, quand ils sont choisis, on les lave

On les fait passer à travers un cylindre en fil métallique afin de les débarrasser des pierres et de la poussière qu'ils contiennent. On les lave alors avec de l'eau alcaline, puis on les coupe en charpie avec une machine appelée défileuse, qui se compose d'une table métallique et d'un cylindre garni de lames qui la tranche à frottement. Les chiffons ainsi préparés sont lavés et décolorés avec du chlore; on prend le chlorure de chaux: mais comme son action n'est pas assez active, on y verse de l'A sulfurique; par la réaction qui s'établit il se dégage une plus forte propon de chlore. et la pâte est promptement blanchie. On la lave alors et on la divise une 2e fois, en la faisant passer à travers un cylindre raffineur. Ce cylindre est adapté à un appareil qui conduit cette pâte sur des toiles métalliques auxquelles on a imprimé un mouvement de va et vient. et de là elle passe dans tout l'appareil qui est très compliqué.



Substances étrangères qu'on introduit dans le papier

Il arrive très souvent qu'on introduit dans le papier des substances étrangères dans le but de donner du poids au papier. On se sert ordinairement de sulfate de chaux et de sulfate de plomb. Pour parvenir à ce résultat, on mélange ces sels à la pâte qui doit servir à fabriquer le papier.

On peut reconnaître cette fraude de plusieurs manières. Un des meilleurs caractères est la grande quantité de cendres que donnent ces papiers lorsqu'on les brûle.

On a essayé depuis plusieurs années de faire un papier de sûreté, c.a.d. un papier qui puisse indiquer lorsqu'on a employé des agens chimiques (1) pour enlever l'écriture. Mais on n'a pu encore obtenir de résultat satisfaisant. Ainsi on a essayé de faire entrer dans ce papier du cyanoferrure de manganèse; ce papier traité par un alcali tel que la potasse, roussit, cela tient à ce que la potasse réagit sur le fer; traité par un acide, il se forme du bleu de prusse, qui colore le papier en bleu foncé. Ce papier ne remplit pas toutes les conditions désirées et de plus il a l'inconvénient de brûler comme l'amadou quand on l'allume à une de ses extrémités. et cela avec une grande facilité.

(1) tels que le chlore les alcalis, les acides.